Untersuchungen zur Reaktivität und zur Kinetik des Zerfalls instabiler Oxaphosphametallacyclopentane

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
ANDREAS KONRAD BRÖSAMLE
aus Stuttgart

1983

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547601_0006

Untersuchungen zur Reaktivität und zur Kinetik des Zerfalls instabiler Oxaphosphametallacyclopentane

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
ANDREAS KONRAD BRÖSAMLE
aus Stuttgart

1983

Tag der mündlichen Prüfung:	21. November 1983
Dekan:	Professor Dr. J. Strähle
1. Berichterstatter:	Professor Dr. E. Lindner
2. Berichterstatter:	Priv.-Doz. Dr. I.-P. Lorenz

Für meine Familie

Die vorliegende Arbeit
wurde am Institut für Anorganische Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen
unter Leitung von
Prof. Dr. E. Lindner
ausgeführt

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. Lindner,
danke ich herzlich für die großzügige Unterstützung
und sein stetes Interesse an dieser Arbeit

Den Angestellten des Instituts für Anorganische Chemie, Frl. A. Kretlow, Herrn G. Farag, Herrn W. Schober und Herrn H. Wurmstich danke ich für spektroskopische und analytische Messungen sowie Herrn Prof. Dr. G. Gauglitz und seinen Mitarbeitern für Unterstützung bei der Auswertung der kinetischen Messungen.

Herrn P. Wegner bin ich für die Durchführung der Hochdruckversuche und meinen Kollegen, die mich im Verlauf der letzten Jahre begleitet haben, für viele wertvollen Diskussionen zu Dank verpflichtet.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

		Seite
	EINLEITUNG	1
	ALLGEMEINER TEIL	5
I.	Reine und ringsubstituierte Oxaphosphamangana-cyclopentane	5
1.	Versuch zur Darstellung von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2}CH_2$ über die nucleophile Eliminierungs-Cycloaddition aus $Na_2[(OC)_4MnPPh_2O]$ und $(n\text{-}C_4F_9SO_2OCH_2\text{-})_2$	5
2.	Synthese und Untersuchung über den Zerfall der Heterocyclen $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1}CHR^2$ ($R^1 = R^2 = H$; $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$; $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$)	7
2.1.	Gewinnung der Vorstufen	7
2.1.1.	Phosphanliganden	7
2.1.2.	β- und ε-halogenalkoxyphosphansubstituierte Carbonylmangan-Komplexe	10
2.1.3.	Diskussion der Massen-, IR- und NMR-Spektren ..	14
2.2.	Synthese und Eigenschaften der Heterocyclen $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1}CHR^2$ ($R^1 = R^2 = H$; $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$; $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$)	16
2.2.1.	Massen-, IR- und NMR-Spektren	26
2.2.2.	Kinetische Untersuchung des Zerfalls von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1}CHR^2$ ($R^1 = R^2 = H$; $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$; $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$)	34
3.	Untersuchungen zum reaktiven Verhalten der Metallacyclen	43

Seite

3.1. Einwirkung von Kohlenoxid und Triphenylphosphan auf $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2}$ 43

3.2. Insertion von Schwefeldioxid in die Mn-C-σ-Bindung der Manganacycloalkane $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1CHR^2}$ ($R^1 = R^2 = H$; $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$; $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$) 47

3.2.1. Diskussion der IR-Spektren 49

3.2.2. ^1H-, $^{13}C\{^1H\}$- und $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren 49

3.3. Verhalten von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2}$ gegenüber Lewis-Säuren 52

3.4. Verhalten von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1CHR^2}$ gegenüber Kohlenstoffdisulfid 55

4. Versuche zur Darstellung von achtgliedrigem $(OC)_4\overline{MnPPh_2O(CH_2)_5}$ durch reduktive Cycloeliminierung 55

II. Fünf- und sechsgliedrige Oxaphosphamolybdacycloalkane durch reduktive Cycloeliminierung . 57

1. Darstellung und Eigenschaften neuartiger Oxaphosphamolybdacycloalkane $L_m\overline{MoPPh_2O(CH_2)_n}$ ($L_mMo = \eta^5\text{-}C_5H_5Mo(CO)_2$; n = 2, 3) 57

2. Diskussion der spektroskopischen Daten von $L_m(Br)MoPPh_2O(CH_2)_nCl$ und $L_m\overline{MoPPh_2O(CH_2)_n}$ [$L_mMo = \eta^5\text{-}C_5H_5(OC)_2Mo$; n = 2, 3] 59

EXPERIMENTELLER TEIL 66

1. Allgemeine Vorbemerkungen 66

1.1. Arbeitsmethodik 66

1.2. Darstellung der Ausgangsverbindungen 66

Seite

1.3. Bemerkungen zu den Analysen 67

1.4. Bemerkungen zu den Messungen 67

1.5. Bestimmung der kinetischen Daten 68

2. Versuch zur Darstellung von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2}$ durch nucleophile Eliminierungs-Cycloaddition . 69

2.1. Ethan-1,2-diyl-bis(nonafluorbutansulfonat) ... 69

2.2. Tetracarbonyl(methyl)methoxydiphenylphosphan-mangan 70

3. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Liganden $PPh_2OCHR^1CHR^2Cl$ ($R^1 = R^2 = H$; $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$; $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$) und $PPh_2O(CH_2)_nX$ ($n = 3$, $X = Cl$; $n = 5$, $X = Cl$, Br) 71

3.1. (2-Chlorethoxy)diphenylphosphan 71

3.2. (2-Chlor-2-methylethoxy)diphenylphosphan 71

3.3. (2-Chlor-1-methylethoxy)diphenylphosphan 72

3.4. (3-Chlorpropoxy)diphenylphosphan 72

3.5. (5-Chlorpentoxy)diphenylphosphan 72

3.6. (5-Brompentoxy)diphenylphosphan 72

3.7. Isomerisierung von $PPh_2OCH_2CH_2Cl$ 73

4. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Komplexe $(OC)_4BrMnPPh_2OCHR^1CHR^2Cl$ ($R^1 = R^2 = H$; $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$; $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$) und $(OC)_4BrMnPPh_2O(CH_2)_5X$ (X = Cl, Br) 73

4.1. Bromo(tetracarbonyl)[(2-chlorethoxy)diphenyl-phosphan]mangan 74

4.2. Bromo(tetracarbonyl)[(2-chlor-2-methylethoxy)-diphenylphosphan]mangan 74

Seite

4.3. Bromo(tetracarbonyl)[(2-chlor-1-methylethoxy)-diphenylphosphan]mangan 75

4.4. Bromo(tetracarbonyl)[(5-chlorpentoxy)diphenylphosphan]mangan 75

4.5. Bromo(tetracarbonyl)[(5-brompentoxy)diphenylphosphan]mangan 75

5. Darstellung von $(OC)_4BrRePPh_2OCH_2CH_2Cl$ 76

6. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Heterocyclen $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1CHR^2}$ ($R^1 = R^2 = H$; $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$; $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$) 76

6.1. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacyclopentan 77

6.2. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-4-methyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacyclopentan 77

6.3. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-5-methyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacyclopentan 78

7. Nachweis der Zersetzungsprodukte von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1CHR^2}$ 78

7.1. Nachweis von $[(OC)_4MnOPPh_2]_2$ 78

7.2. Nachweis von Ethen aus $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2}$ 79

7.3. Nachweis von Propen aus $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH(CH_3)}$. 79

7.4. Nachweis von Propen aus $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH(CH_3)CH_2}$. 79

8. Umsetzungen von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2}$ mit CO und HBr 79

8.1. Pentacarbonyl(diphenylphosphinito)mangan 79

8.2. Bromo(tetracarbonyl)[hydroxydiphenylphosphan]-mangan 80

Seite

9. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der cyclischen S-Sulfinate $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1CHR^2SO_2}$ 80

9.1. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-3,3-diphenyl-1λ^6-thia-2-mangana-3-phospha-4-oxacyclohexan-S,S-dioxid. 80

9.2. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-6-methyl-3,3-diphenyl-1λ^6-thia-2-mangana-3-phospha-4-oxacyclohexan-S,S-dioxid 81

9.3. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-5-methyl-3,3-diphenyl-1λ^6-thia-2-mangana-4-phospha-4-oxacyclohexan-S,S-dioxid 81

10. Reduktion von $(OC)_4BrMnPPh_2O(CH_2)_5X$ (X = Cl, Br) 82

11. Darstellung der molybdänhaltigen Vorstufen $L_m(Br)MoPPh_2O(CH_2)_nCl$ [$L_mMo = \eta^5$-$C_5H_5(CO)_2Mo$; n = 2, 3] 82

11.1. Bromodicarbonyl[(2-chlorethoxy)diphenylphosphan](η^5-cyclopentadienyl)molybdän 82

11.2. Bromodicarbonyl[(3-chlorpropoxy)diphenylphosphan](η^5-cyclopentadienyl)molybdän 83

12. Darstellung der Heterocyclen $L_m\overline{MoPPh_2O(CH_2)_n}$ .. 83

12.1. 3,3-Dicarbonyl-3-(η^5-cyclopentadienyl)-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-molybdacyclopentan .. 83

12.2. 3,3-Dicarbonyl-3-(η^5-cyclopentadienyl)-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-molybdacyclohexan ... 84

12.3. Zersetzung von und Ethen-Nachweis aus $L_m\overline{MoPPh_2OCH_2CH_2}$ 84

LITERATURVERZEICHNIS 85

ZUSAMMENFASSUNG 94

E I N L E I T U N G

Stimuliert durch ihre industrielle Bedeutung bei entsprechenden metallkatalysierten Reaktionen[1-5] unterlag die (übergangs)-metallorganische Chemie in den vergangenen 30 Jahren einem stürmischen und expansiven Wachstum. So entwickelten sich Prozesse wie die FISCHER-TROPSCH-Synthese[6,7], die ZIEGLER-NATTA-Polymerisation[8,9], die Hydroformylierung von Olefinen[10] oder die REPPE-Carbonylierung[11,12] in diesem Zeitraum zu wirtschaftlich wichtigen Verfahren. Hydrocarbonylierungsprozesse sollen künftig das Problem wachsender Energie- und Rohstoffverknappung lösen helfen[13,14].

Eingehende mechanistische Untersuchungen[15,16] haben gezeigt, daß sich die meisten Katalyse-Cyclen aus bestimmten, immer wiederkehrenden "Elemantar-Schritten" wie der oxidativen Addition[17,18], reduktiven Eliminierung[19], Kohlenoxid-Insertion bzw. σ-Alkylwanderung[20,21], Olefin-Insertion[22], β-H-Übertragung[23-25] oder dem C-C-Bindungsbruch[26] zusammensetzen und aufbauen lassen.

Postulierte und tatsächlich nachgewiesene Metallacycloalkane als reaktive Zwischenstufen in übergangsmetallkatalysierten Reaktionen erleben in neuester Zeit einen sprunghaften Anstieg[27]. Als Beispiele seien die [2+2] Cycloaddition[28-30], Valenzisomerisierung[31,32], Metathese-Reaktion[33-38], Olefindimerisierung bzw. -polymerisation[39,40] und die C-H-Aktivierung[41-45] genannt. Da die hierbei intermediär auftretenden Metallacyclen äußerst labil sind[46], entziehen sie sich häufig eingehenden

chemischen, spektroskopischen oder kristallographischen Untersuchungen. Durch Einbau metallbenachbarter Donoratome[47,48] gelingt eine Stabilisierung unter gleichzeitigem Erhalt typischer Eigenschaften von Metallacycloalkanen[49-51]. Solche Modellsubstanzen eignen sich vor allem zum Studium des chemischen Verhaltens von Metallacyclen.

Frühere Untersuchungen im eigenen Arbeitskreis befaßten sich ausführlich mit der Gewinnung von Heterocycloaliphaten von Metallen aus der VI. bis VIII. Nebengruppe[52-58]. Für ihre Stabilität ist beispielsweise die Ringgröße und damit die Ringspannung von entscheidender Bedeutung. Im Falle von Verbindungen des Typs $(OC)_4\overline{MnPR_2O[CH_2]}_n$ (R = CH_3, Ph; n = 1, 3-5)[49,52] findet man die Stabilitätsgrenze bei siebengliedrigen Ringen; größere Cyclen neigen infolge besserer Flexibilität der C-Kette[59,60] zum Zerfall durch β-Wasserstoffeliminierung und C-C-Bindungsspaltung.

Die genannten Metallacyclen sind mit Hilfe der nucleophilen Eliminierungs-Cycloaddition[61] gut faßbar. Obwohl sich speziell fünfgliedrige Ringsysteme im allgemeinen durch besondere thermodynamische Stabilität[62] auszeichnen, blieb der Syntheseversuch eines Manganacyclopentans mit Mn-P-O-Ringgerüst nach der Methode der nucleophilen Eliminierungs-Cycloaddition trotz Verwendung von Kronenethern zur Erhöhung der Nucleophilie des Anions[63] $[(OC)_4MnPPh_2O]^{2-}$ unbefriedigend[49], was zunächst auf zu geringe Reaktivität des verwendeten Ethan-1,2-diyl-bis(trifluormethansulfonats) zurückgeführt wurde. Bereits in einer früheren Arbeit[64] wurde das fünfgliedrige System $(OC)_4\overline{MnP(CF_3)_2OCH_2CH_2}$ als reaktive Zwischenstufe angenommen.

Ausreichende chemische und spektroskopische Untersuchungen an diesem Intermediat werden jedoch nicht mitgeteilt. Andererseits war bei der Synthese der homologen chalkogenfreien Metallacyclen $(OC)_4\overline{MnPPh_2[CH_2]_n}$ (n = 1-5)[51,65,66], deren Darstellung mit Einschränkung für n = 1[65] durch reduktive Cycloeliminierung[67-69] gelingt, aufgefallen, daß sich insbesondere der viergliedrige Ring $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2}$ durch bemerkenswerte thermische Labilität auszeichnet[51,70]. Offenbar neigen Metallacycloalkane des vorliegenden Typs insbesondere dann zur thermischen Zersetzung, wenn ihr anorganisches Komplexgerüst durch zwei Kohlenstoffatome überbrückt ist. Um diese Hypothese zu überprüfen wurde versucht, fünfgliedrige Heterocyclen der Form $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1CHR^2}$ ($R^1 = R^2 = H$; $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$; $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$) nach der Methode der reduktiven Cycloeliminierung zugänglich zu machen. Voraussetzung hierzu war die Synthese der bisher noch unbekannten Vorstufen $(OC)_4BrMnPPh_2OCHR^1CHR^2Cl$. Von besonderem Interesse sollte sich die Untersuchung des reaktiven Verhaltens der Manganacyclopentane gegenüber Lewis-Basen und Säuren erweisen. Aufgrund ihrer ausgeprägten Labilität und der Eindeutigkeit der Zersetzungsprodukte eigneten sich die Verbindungen $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^2CHR^2}$ auch zum kinetischen Studium der Zerfallsreaktion.

Ein weiterer Abschnitt der Abhandlung widmet sich der potentiellen Synthese der im Grenzgebiet der Stabilität befindlichen achtgliedrigen Oxaphosphamanganacyclooktane. Ihr Nachweis gelang bisher nur massenspektroskopisch[49]. Behandlung der hier erstmals isolierten Vorstufen

$(OC)_4BrMnPPh_2O(CH_2)_5X$ (X = Cl, Br) mit Natriumamalgam könnte eine bessere Möglichkeit für den Zugang zu $(OC)_4\overline{MnPPh_2O(CH_2)_5}$ in präparativen Mengen bieten.

Durch Anwendung der reduktiven Cycloeliminierung auf die molybdän- und sauerstoffhaltigen Vorstufen η^5-$C_5H_5(OC)_2BrMoPPh_2O(CH_2)_nCl$ (n = 2, 3) wird schließlich im letzten Abschnitt dieser Arbeit der Einfluß der Metalls auf die Stabilität von Oxaphosphametallacyclopentanen sowie die Anwendbarkeit dieser Methode für den Zugang zu höhergliedrigen sauerstoffhaltigen Heterocyclen überprüft.

A L L G E M E I N E R T E I L

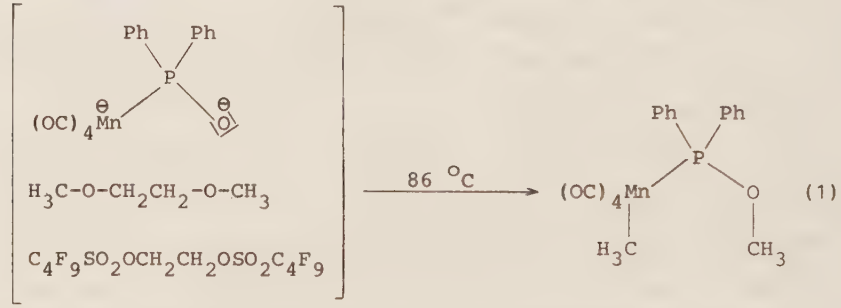
I. Reine und ringsubstituierte Oxaphosphamanganacyclopentane

Donoratom-stabilisierte Metallacyclen sind prinzipiell auf verschiedenen Wegen erhältlich. Umsetzung des bifunktionellen Anion $[(OC)_4MnPPh_2O]^{2-}$ [71] mit Alkan-α,ω-diyl-bis-(trifluormethansulfonaten) [72] ergibt die sechs- und siebengliedrigen Heterocyclen in präparativen Ausbeuten. Die Darstellung des Vierrings gelingt unter Verwendung von CH_2Cl_2 als Alkylierungsmittel [49]. Chalkogenfreie Heterocyclen bilden sich bei der Einwirkung von Natriumamalgam in Ether oder THF auf die Vorstufen $(OC)_4BrMnPPh_2(CH_2)_nCl$ (n = 2-5) [51-66] oder durch Reaktion bifunktioneller, einer Grignard-Reaktion unterzogenen Phosphanliganden mit Bromopentacarbonylmangan [51].

1. Versuch zur Darstellung von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2}$ über die nucleophile Eliminierungs-Cycloaddition aus $Na_2[(OC)_4MnPPh_2O]$ und $(n\text{-}C_4F_9SO_2OCH_2\text{-})_2$

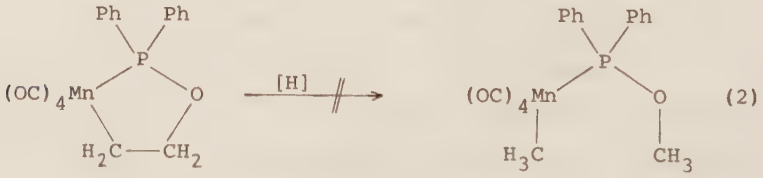
Zunächst wurde geprüft, ob das gesuchte Zielmolekül $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2}$ durch Einwirkung von Ethan-1,2-diyl-bis-(nonafluorbutansulfonat), $(n\text{-}C_4F_9SO_2OCH_2\text{-})_2$ [73], auf das bifunktionelle Anion $[(OC)_4MnPPh_2O]^{2-}$ [71] isolierbar ist, da $C_4F_9SO_2O^-$ eine noch bessere Abgangsgruppe als $CF_3SO_2O^-$ darstellt [74]. In 1,2-Dimethoxyethan (DME) als Solvens läßt sich

allerdings nur der schon früher beschriebene dimethylierte Komplex $(OC)_4(H_3C)MnPPh_2OCH_3$ in geringer Menge nachweisen; in siedendem DME steigt die Ausbeute wesentlich an. Offensichtlich wirken die beiden carbeniumartigen Methylen-C-Atome des "Nonaflats" hier wohl im Sinne einer Lewis-Säure. Die Spaltung der Etherbindung in DME führt zur Methylierung des Dianions. Bei Fehlen des "Nonaflats" tritt keine Methylierung ein. Einen ähnlichen Fall beobachteten früher schon einmal



LINDNER und EBERLE[72]. Hierbei wurde eine üblicherweise protonenkatalysierte Reaktion von einem durch die Trifluormethansulfonatgruppe stabilisierten Carbeniumion ausgelöst.

Außerdem läßt sich zeigen, daß sich $(OC)_4(H_3C)MnPPh_2OCH_3$ nicht durch α-C-C-Bindungsbruch aus intermediär auftretendem Fünfring unter Lösungsmittelbeteiligung bilden kann.



Zugabe eines Kronenethers (18-Krone-6) zur Komplexierung

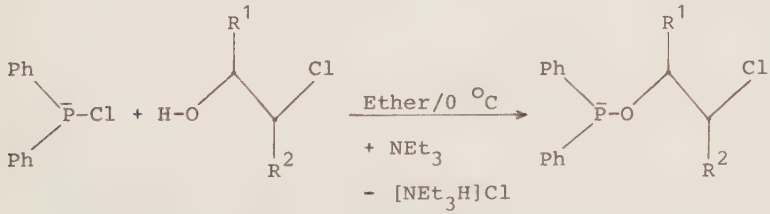
der Na^+-Kationen, wodurch die Nucleophilie des bifunktionellen Anions gesteigert werden sollte[63], führte ebenfalls zu keiner erfolgreichen Isolierung von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2}$.

2. Synthese und Untersuchung über den Zerfall der Heterocyclen $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1CHR^2}$ ($R^1 = R^2 = H$; $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$; $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$)

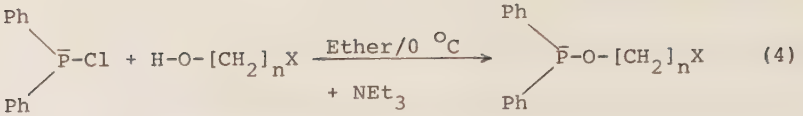
2.1. Gewinnung der Vorstufen

2.1.1. Phosphanliganden

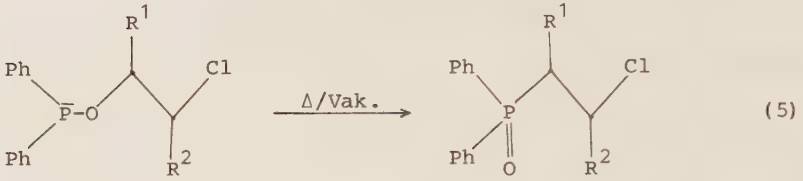
Voraussetzung für den Zugang der komplexen Vorstufen war zunächst die Synthese der teilweise schon bekannten 2-Chlorethoxydiphenylphosphane[75-77], die man in Anlehnung an bekannte Vorschriften[78] aus PPh_2Cl und den betreffenden 2-Chlorethanolen in Gegenwart einer Hilfsbase erhält [vgl. Gl. (3)]. In analoger Weise werden die Phosphane $PPh_2O(CH_2)_3Cl$ und $PPh_2O(CH_2)_5X$ (X = Cl, Br) erhalten [vgl. Gl. (4)], die aber erst in Kap. 4 bzw. 5 benötigt werden. Bei der Hochvakuum-



(3)



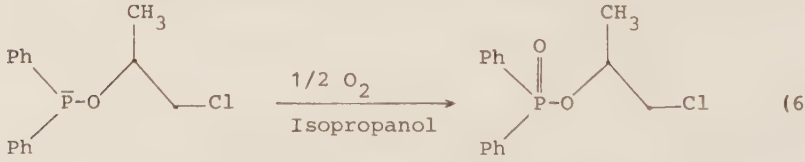
(4)



(5)

destillation der farblosen, viskosen Flüssigkeiten $PPh_2OCHR^1CHR^2Cl$ tritt Isomerisierung in die Oxide $PPh_2(O)CHR^1CHR^2Cl$ ein[79-81] [vgl. Gl. (5)]; $PPh_2O(CH_2)_nX$ (n = 3, X = Cl; n = 5, X = Cl, Br) fallen ebenfalls farblos und als Öl an.

$PPh_2OCH(CH_3)CH_2Cl$ läßt sich in Gegenwart von Luftsauerstoff leicht in sein Oxid $PPh_2(O)OCH(CH_3)CH_2Cl$ überführen, was durch Auftreten einer charakteristischen, intensiven P=O-Bande im IR-Spektrum (KBr) bei 1221 cm^{-1} sichtbar wird.



(6)

Die Fragmentierung der Phosphinigsäure-Ester $PPh_2OCHR^1CHR^2Cl$ und $PPh_2O(CH_2)_3Cl$ zeigt Tab. 1. Ausgehend vom Molekülpeak erfolgt zunächst Eliminierung des Halogenids, wobei sich das entstehende methylsubstituierte Bruchstück $[PPh_2OCH_2C(CH_3)]^+$ durch

Tab. 1. Massenspektren von $PPh_2OCHR^1CHR^2Cl$ ($R^1 = R^2 = H$; $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$; $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$) und $PPh_2O(CH_2)_3Cl$; I = relative Intensität, bezogen auf den stärksten Peak mit I = 100 %; Elektronenenergie: 70 eV; Temperatur der Ionenquelle: 200 °C

Fragment	$PPh_2OCH_2CH_2Cl$		$PPh_2OCH_2CH(CH_3)Cl$		$PPh_2OCH(CH_3)CH_2Cl$		$PPh_2O(CH_2)_3Cl$	
	m/e	I	m/e	I	m/e	I	m/e	I
$[M]^+$	264	(15)	278	(5)	278	(4)	278	(8)
$[M - Cl]^+$	229	(93)	243	(71)	243	(18)	243	(100)
$[H_2PPh_2O]^+$	203	(5)	203	(60)	203	(30)	203	(13)
$[HPPh_2O]^+$	202	(16)	202	(30)	202	(42)	202	(14)
$[PPh_2O]^+$	201	(100)	201	(100)	201	(100)	201	(90)
$[(C_6H_5)_2P]^+$	185	(14)	185	(22)	185	(4)	185	(3)
$[(C_6H_4)_2P]^+$	183	(20)	183	(38)	183	(19)	183	(18)
$[(C_6H_5)_2]^+$	154	(6)	154	(30)	154	(4)	154	(5)
$[(C_6H_4)_2]^+$	152	(7)	152	(10)	152	(5)	152	(8)
$[C_6H_5POH]^+$	125	(6)	125	(15)	125	(11)	125	(16)
$[C_6H_5PO]^+$	124	(12)	124	(14)	124	(20)	124	(5)
$[C_6H_5P]^+$	108	(4)	108	(16)	108	(5)	108	(9)
$[C_6H_4P]^+$	107	(8)	107	(16)	107	(6)	107	(7)
$[Ph]^+$	77	(34)	77	(39)	77	(32)	77	(32)

besondere Intensität auszeichnet; anschließend folgt der Abbau der Alkylkette. Mit Ausnahme von $PPh_2O(CH_2)_3Cl$ kommt der Basispeak dem Fragment $[PPh_2O]^+$ zu. Weitere charakteristische Bruchstücke entstehen durch den Zerfall der PPh_2-Gruppe.

Die P-O-Valenzschwingung in den IR-Spektren (Film) der Liganden $PPh_2OCHR^1CHR^2Cl$ und $PPh_2O(CH_2)_nX$ (n = 3, X = Cl; n = 5, X = Cl, Br) erkennt man als Bande mittlerer Intensität zwischen 1030 und 1040 cm^{-1}.

Die ^1H-NMR-Spektren (in $CDCl_3$) der Phosphinigsäure-Ester weisen für die Protonen in der Kette aufgrund geringer Unterschiede in ihren chemischen Verschiebungen, dem Vorliegen eines asymmetrischen C-Atoms und der Kopplung mit dem Phosphorkern komplizierte Multipletts auf. Als signifikante Dubletts erscheinen die Methylprotonen von $PPh_2OCH_2CH(CH_3)Cl$ und $PPh_2OCH(CH_3)CH_2Cl$.

Die protonenentkoppelten ^{31}P-NMR-Spektren liefern für die Liganden Singuletts im erwarteten Bereich[82]. Durch den elektronenschiebenden Effekt der Methylgruppe in $PPh_2OCH(CH_3)CH_2Cl$ bzw. der längeren C-Kette in $PPh_2O(CH_2)_nX$ ist das Signal in den Spektren dieser Verbindung um etwa 5 ppm nach höherem Feld verschoben (vgl. Tab. 2).

2.1.2. β- und ε-halogenalkoxyphosphansubstituierte Carbonylmangan-Komplexe

Für die Gewinnung der gewünschten Heterocyclen durch reduktive Cycloeliminierung werden als Edukte Mangankomplexe des Typs $(OC)_4BrMnPPh_2OCHR^1CHR^2Cl$ ($R^1 = R^2 = H$; $R^1 = H$, $R^2 =$

Tab. 2. ν(C≡O) [n-Hexan], ν(P-O-C) und ν(Mn-Br) [Polyethylen] in den IR-Spektren [cm^{-1}] der Komplexe $(OC)_4BrMPPh_2OCHR^1CHR^2Cl$ (M = Mn: $R^1 = R^2 = H$; $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$; $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$; M = Re: $R^1 = R^2 = H$)

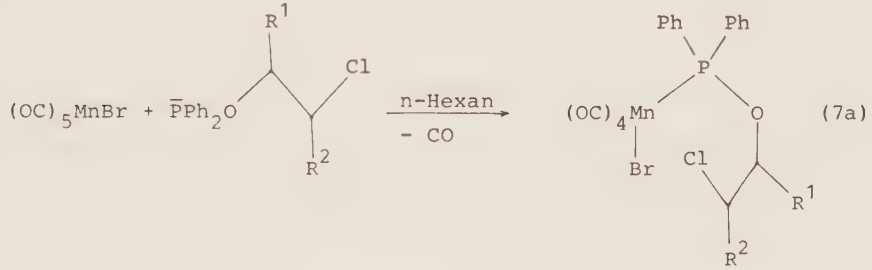
Verbindung		Zuordnung
$(OC)_4BrMnPPh_2OCH_2CH_2Cl$	2092 st	ν(C≡O)
	2034 st-sst	
	2009 sst	
	1975 st	
	1960 m	
	1032 m[a)]	ν(P-O-C)
	215 s	ν(Mn-Br)
$(OC)_4BrMnPPh_2OCH_2CH(CH_3)Cl$	2093 st	ν(C≡O)
	2034 st-sst	
	2012 sst	
	1975 st	
	1961 m	
	1031 m[b)]	ν(P-O-C)
$(OC)_4BrMnPPh_2OCH(CH_3)CH_2Cl$	2093 st	ν(C≡O)
	2032 st-sst	
	2010 sst	
	1974 st	
	1962 m	
	1030 m[b)]	ν(P-O-C)

Fortsetzung von Tab. 2.

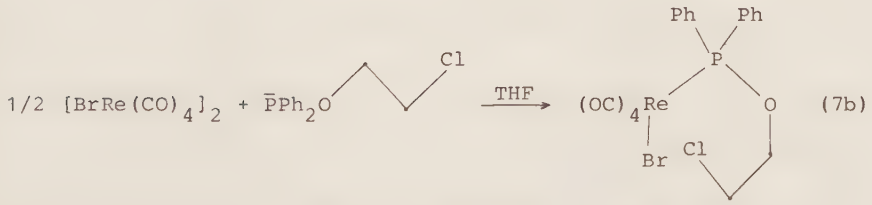
Verbindung		Zuordnung
$(OC)_4BrRePPh_2OCH_2CH_2Cl$	2111 s	ν(C≡O)
	2033 st-sst	
	2010 sst	
	1966 m-st	
	1953 st	
	1035 st[a]	ν(P-O-C)
$(OC)_4BrMnPPh_2O(CH_2)_5Cl$	2092 m-st	ν(C≡O)
	2032 st	
	2008 sst	
	1974 m	
	1963 m	
	1031 m[b]	ν(P-O-C)
$(OC)_4BrMnPPh_2O(CH_2)_5Br$	2092 m-st	ν(C≡O)
	2033 st	
	2008 sst	
	1974 m	
	1964 m	
	1033 m[b]	ν(P-O-C)

[a] in KBr. - [b] Film

CH_3; $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$) mit zwei Halogenfunktionen benötigt. Hierzu dient die thermische Substitution[83] von CO in $BrMn(CO)_5$ durch $PPh_2OCHR^1CHR^2Cl$ in unpolaren Lösungsmitteln. Zur Darstellung des Rheniumkomplexes geht man zweckmäßigerweise von dimerem $[BrRe(CO)_4]_2$ aus, dessen Halogenbrücken sich bereits durch Lösungsmittel mit σ-Donoreigenschaften wie THF spalten lassen [Gl. (7b)][34].

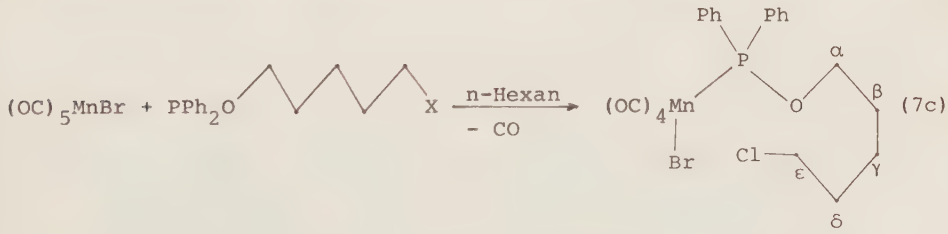


(7a)



(7b)

In analoger Weise entstehen aus $(OC)_5MnBr$ und $PPh_2O(CH_2)_5X$ die ε-halogensubstituierten Vorstufen $(OC)_4BrMnPPh_2O(CH_2)_5X$ (X = Cl, Br).



(7c)

Die gemäß obigen Gleichungen erhaltenen Metallkomplexe entsprechen in ihrem Verhalten weitgehend bereits bekannten R_3P-substituierten Tetracarbonylhalogenometall-Komplexen des Mangans und Rheniums[85,86]. In gesättigten Kohlenwasserstoffen sind sie nur mäßig löslich, leicht dagegen in Ether, THF und chlorierten Kohlenwasserstoffen. $(OC)_4BrMnPPh_2OCH_2CH_2Cl$ kristallisiert aus heißem n-Hexan in Form hellgelber, feiner Kristalle; die entsprechende Rheniumverbindung fällt als weißes Pulver an. Bei $(OC)_4BrMnPPh_2OCH_2CH(CH_3)Cl$ handelt es sich um ein dunkelorangefarbenes, zähes, sich der Kristallisation hartnäckig widersetzendes Öl. Das braungelbe, zähflüssige $(OC)_4BrMnPPh_2OCH(CH_3)CH_2Cl$ nimmt beim längeren Stehenlassen wachsartige Konsistenz an.

2.1.3. Diskussion der Massen-, IR- und NMR-Spektren

Der monomere Aufbau der Vorstufen $(OC)_4BrMnPPh_2OCHR^1CHR^2Cl$ und $(OC)_4BrRePPh_2OCH_2CH_2Cl$ wird durch die Massenspektren belegt; im Falle der methylsubstituierten Derivate und der Verbindungen $(OC)_4BrMnPPh_2O(CH_2)_5X$ (X = Cl, Br) ist die Aufnahme von Felddesorptions-Massenspektren erforderlich.

Die für eine cis-Anordnung der terminalen CO-Gruppen in den IR-Spektren sämtlicher Vorstufen zu erwartenden vier scharfen Absorptionen im 5µ-Bereich (Lösung/n-Hexan) sind stets durch eine fünfte Bande auf der langwelligen Seite im Carbonylbereich begleitet (vgl. Tab. 2 und Abb. 1). Im IR-Spektrum (KBr) von $(OC)_4BrMnPPh_2OCH_2CH_2Cl$ treten nur vier scharfe Absorptionen auf. Ähnliches Verhalten war schon frü-

her[87,88] beobachtet worden. Für $(OC)_4HMnP(CF_3)OCH_2CH_2Cl$[64] war aufgrund von ^{19}F-NMR-Messungen cis/trans-Isomerie vorgeschlagen worden. Den P-O-C-Valenzschwingungen können in den IR-Spektren der Metallkomplexe Absorptionen mittlerer Intensität zugeordnet werden. Die bei 215 cm^{-1} auftretende charakteristische Bande im Spektrum von $(OC)_4BrMnPPh_2OCH_2CH_2Cl$ kommt eindeutig der Mn-Br-Schwingung zu. Sie stimmt mit der Lage von ν(MnBr) in den IR-Spektren von Chalkogenophosphinigsäure-Komplexen des Mangans überein[89].

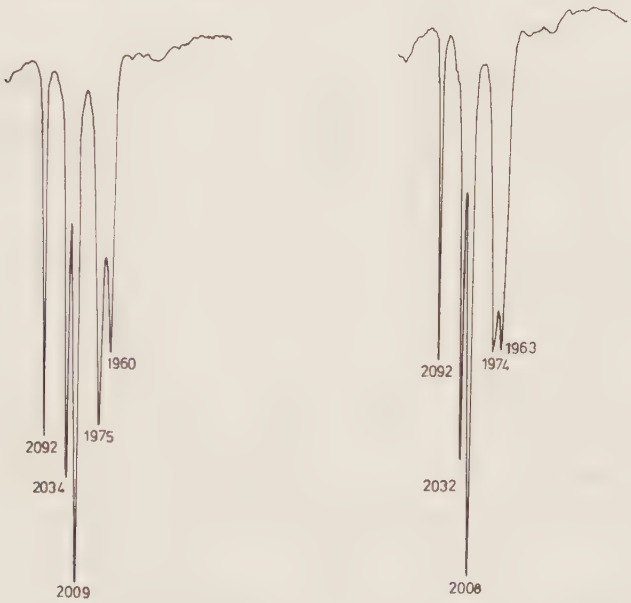


Abb. 1. IR-Spektren von $(OC)_4BrMnPPh_2O(CH_2)_2Cl$ und $(OC)_4BrMnPPh_2O(CH_2)_5Cl$ (in n-Hexan) im Bereich von 1800 - 2200 cm^{-1}

Durch die Bindung der Liganden $PPh_2OCHR^1CHR^2Cl$ und $PPh_2O(CH_2)_nX$ an das Metallzentralatom bleibt die Lage der ^1H-NMR-Resonanzen nahezu unbeeinflußt. Sie lassen sich eindeutig zuordnen und die Kopplungskonstanten teilweise auswerten (vgl. Tab. 3). Das sich am asymmetrischen Kohlenstoffatom befindende H-Atom spaltet zu einem Multiplett auf (vgl. Abb. 2).

In Tab. 4 sind die chemischen Verschiebungen der ^1H-entkoppelten ^{31}P-NMR-Spektren aller Phosphanliganden und der entsprechenden Vorstufen einander vergleichend gegenübergestellt. Bei der Komplexierung der Liganden an das Metall findet eine Entschirmung des Phosphorkerns und eine damit verbundene beträchtliche Tieffeldverschiebung[90] des Signals statt, was als eindeutiges Indiz für das Vorliegen einer direkten Metall-Phosphor-Bindung anzusehen ist.

Eindeutig belegt wird der Aufbau der Verbindungen $(OC)_4MnPPh_2OCHR^1CHR^2Cl$ und $(OC)_4BrMnPPh_2O(CH_2)_5Cl$ auch durch ihre $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren (vgl. Tab. 5 und Abb. 3). Die Kopplung mit dem ^{31}P-Kern ergibt für die aliphatischen C-Atome der β-chlorethoxyphosphansubstituierten Komplexe jeweils ein Dublett, wobei $^2J_{PC} > {}^3J_{PC}$. Das C-Atom der Methylgruppe in den substituierten Derivaten erscheint als Singulett.

2.2. Synthese und Eigenschaften der Heterocyclen $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1CHR^2}$ ($R^1 = R^2 = H$; $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$; $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$)

Die Reduktion der entsprechenden Vorstufen

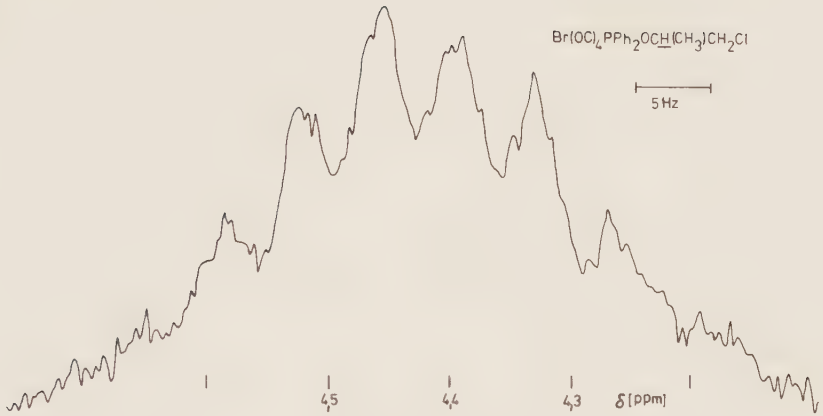


Abb. 2. Ausschnitt aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum (in $CDCl_3$) von $(OC)_4BrMnPPh_2OCH(CH_3)CH_2Cl$

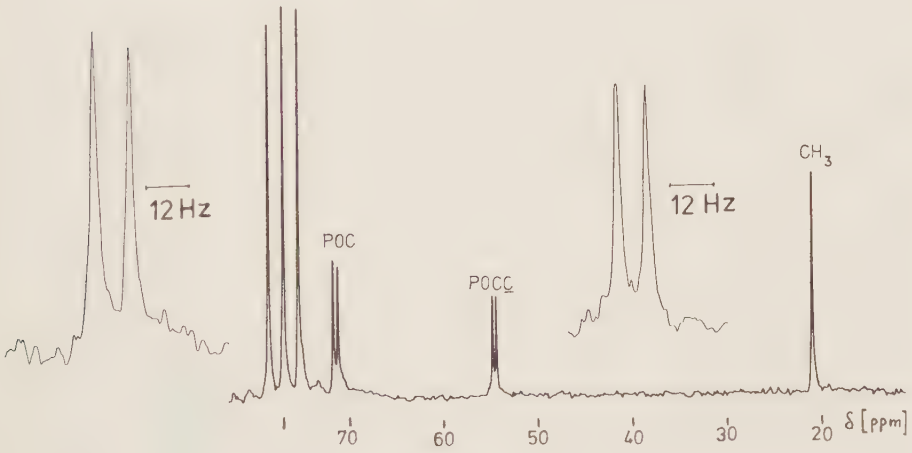


Abb. 3. $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum von $(OC)_4BrMnPPh_2OCH_2CH(CH_3)Cl$ (in $CDCl_3$)

Tab. 3. Chemische Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz] in den ^{1}H-NMR-Spektren von $PPh_2OCHR^1CHR^2Cl$ ($R^1 = R^2 = H$; $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$; $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$) und von $PPh_2O(CH_2)_nX$ (n = 3, X = Cl; n = 5, X = Cl, Br) sowie der Komplexe $(OC)_4BrMnPPh_2OCHR^1CHR^2Cl$, $(OC)_4BrRePPh_2OCH_2CH_2Cl$ und $(OC)_4BrMnPPh_2O(CH_2)_5X$ (X = Cl, Br) [in $CDCl_3$, int. Standard TMS]

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ [ppm]			Kopplungskonstanten J [Hz]
$PPh_2OCH_2CH_2Cl$	3.65	(td)	$POCH_2\underline{CH}_2$	$^3J_{HH} = 6.0$
				$^4J_{PH} = 0.9$
	3.9 - 4.2	(m)	$POCH_2CH_2$	
	7.2 - 7.7	(m)	$P(C_6H_5)_2$	
$PPh_2OCH_2CH(CH_3)Cl$	1.5	(d)	$CH(CH_3)Cl$	$^3J_{HH} = 6.4$
	3.5 - 4.5	(m)	$POCH_2CH(CH_3)$	
	7.2 - 8.0	(m)	$P(C_6H_5)_2$	
$PPh_2OCH(CH_3)CH_2Cl$	1.36	(d)	$CH(CH_3)CH_2$	$^3J_{HH} = 6.1$
	3.57	(d)	$CH(CH_3)CH_2$	$^3J_{HH} = 6.0$
	4.0 - 4.4	(m)	$POCH(CH_3)CH_2$	
	7.3 - 7.7	(m)	$P(C_6H_5)_2$	

Fortsetzung von Tab. 3.

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ [ppm]			Kopplungskonstanten J [Hz]
$PPh_2OCH_2CH_2CH_2Cl$	1.8 - 2.3	(m)	$POCH_2C\underline{H}_2CH_2$	
	3.4 - 3.8	(m)	$CH_2CH_2C\underline{H}_2Cl$	$^3J_{HH} = 6.45$
	3.98	(dt)	$POC\underline{H}_2CH_2$	$^3J_{HP} = 8.3$
				$^3J_{HH} = 5.91$
	7.3 - 8.0	(m)	$P(C_6H_5)_2$	
$PPh_2O(CH_2)_5Cl$	1.2 - 2.1	(m)	$POCH_2(C\underline{H}_2)_3CH_2Cl$	
	3.3 - 4.1	(m)	$POC\underline{H}_2(CH_2)_3C\underline{H}_2Cl$	
	7.4 - 8.0	(m)	$P(C_6H_5)_2$	
$PPh_2O(CH_2)_5Br$	1.1 - 2.2	(m)	$POCH_2(C\underline{H}_2)_3CH_2Br$	
	2.9 - 4.2	(m)	$POC\underline{H}_2(CH_2)_3CH_2Br$	
	7.2 - 8.0	(m)	$P(C_6H_5)_2$	
$(OC)_4BrMnPPh_2OCH_2CH_2Cl$	3.5 - 4.0	(m)	$CH_2C\underline{H}_2$	
	7.4 - 7.9	(m)	$P(C_6H_5)_2$	

Fortsetzung von Tab. 3.

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ [ppm]			Kopplungskonstanten J [Hz]
$(OC)_4BrMnPPh_2OCH_2CH(CH_3)Cl$	1.5	(d)	$CH(C\underline{H}_3)$	$^3J_{HH} = 6.4$
	3.6 - 3.8	(m)	$POC\underline{H}_2CH$	
	3.9 - 4.3	(m)	$CH_2C\underline{H}(CH_3)$	
	7.3 - 8.0	(m)	$P(C_6H_5)_2$	
$(OC)_4BrMnPPh_2OCH(CH_3)CH_2Cl$	1.2	(d)	$CH(C\underline{H}_3)$	$^3J_{HH} = 6.1$
	3.3	(d)	$CH(CH_3)C\underline{H}_2$	$^3J_{HH} = 4.6$
	4.1 - 4.8	(m)	$POC\underline{H}(CH_3)CH_2$	
	7.2 - 7.8	(m)	$P(C_6H_5)_2$	
$(OC)_4BrRePPh_2OCH_2CH_2Cl$	3.3 - 4.1	(m)	$POC\underline{H}_2C\underline{H}_2$	
	7.3 - 8.0	(m)	$P(C_6H_5)_2$	
$(OC)_4BrMnPPh_2O(CH_2)_5Cl$	1.3 - 1.9	(m)	$POCH_2(C\underline{H}_2)_3CH_2$	
	3.4	(t)	$CH_2C\underline{H}_2Cl$	$^3J_{HH} = 5.9$
	3.5 - 3.8	(m)	$POC\underline{H}_2(CH_2)_3CH_2$	
	7.3 - 8.0	(m)	$P(C_6H_5)_2$	

Fortsetzung von Tab. 3.

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ [ppm]			Kopplungskonstanten J [Hz]
$(OC)_4BrMnPPh_2O(CH_2)_5Br$	1.2 - 2.1	(m)	$POCH_2(\underline{CH}_2)_3CH_2$	
	3.3	(t)	$CH_2\underline{CH}_2Br$	$^3J_{HH} = 6.0$
	3.6 - 3.9	(m)	$POCH_2(CH_2)_3CH_2$	
	7.3 - 8.0	(m)	$P(C_6H_5)_2$	

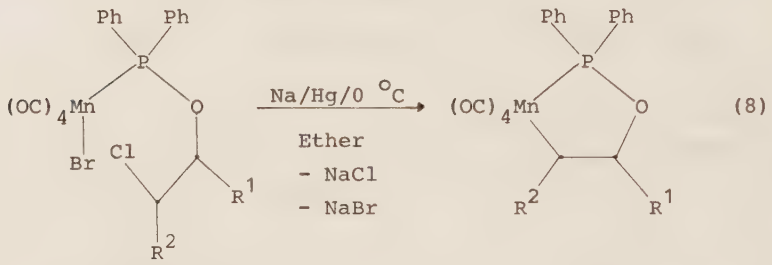
Tab. 4. Chemische Verschiebungen δ [ppm] in den $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-spektren der Liganden $PPh_2OCHR^1CHR^2Cl$ ($R^1 = R^2 = H$; $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$; $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$) und $PPh_2O(CH_2)_nX$ (n = 3: X = Cl; n = 5: X = Cl, Br) und der entsprechenden Mangankomplexe (in $CHCl_3$, ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D_2O)

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ [ppm]
$PPh_2OCH_2CH_2Cl$	117,2 (s)
$PPh_2OCH_2CH(CH_3)Cl$	117,2 (s)
$PPh_2OCH(CH_3)CH_2Cl$	111,5 (s)
$PPh_2O(CH_2)_3Cl$	113,7 (s)
$PPh_2O(CH_2)_5Cl$	112,7 (s)
$PPh_2O(CH_2)_5Br$	112,5 (s)
$(OC)_4BrMnPPh_2O(CH_2)_2Cl$	148,8 (s)
$(OC)_4BrMnPPh_2OCH_2CH(CH_3)Cl$	149,9 (s)
$(OC)_4BrMnPPh_2OCH(CH_3)CH_2Cl$	145,2 (s)
$(OC)_4BrMnPPh_2O(CH_2)_5Cl$	144,9 (s)
$(OC)_4BrMnPPh_2O(CH_2)_5Br$	144,3 (s)

Tab. 5. Chemische Verschiebungen δ [ppm] in den $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren von $(OC)_4BrMnPPh_2OCHR^1CHR^2Cl$ ($R^1 = R^2 = H$; $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$; $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$) und $(OC)_4BrMnPPh_2O(CH_2)_5Cl$ (in $CDCl_3$, int. Standard TMS)

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ [ppm]	Kopplungskonstanten J [Hz]
$(OC)_4BrMnPPh_2OCH_2CH_2Cl$	42,7 (d) POC<u>C</u>	$^3J_{PC}$ = 9,0
	67,5 (d) POC	$^2J_{PC}$ = 9,0
$(OC)_4BrMnPPh_2OCH_2CH(CH_3)Cl$	21,4 (s) CH_3	
	54,5 (d) POC<u>C</u>	$^3J_{PC}$ = 8,0
	71,4 (d) POC	$^2J_{PC}$ = 10,3
$(OC)_4BrMnPPh_2OCH(CH_3)CH_2Cl$	19,2 (s) CH_3	
	48,0 (d) POC<u>C</u>	$^3J_{PC}$ = 8,9
	74,5 (d) POC	$^2J_{PC}$ = 10,2
$(OC)_4BrMnPPh_2O(CH_2)_5Cl$	22,9 (s) POCC<u>C</u>	
	29,5 (d) POC<u>C</u>	$^3J_{PC}$ = 7,6
	31,8 (s) <u>C</u>CCl	
	44,5 (s) CCl	
	67,5 (d) POC	$^2J_{PC}$ = 10,2

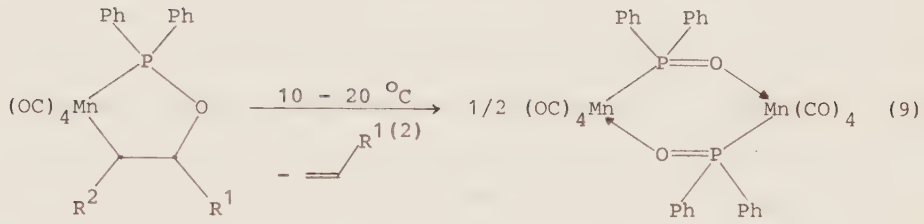
$(OC)_4BrMnPPh_2OCHR^1CHR^2Cl$ mit überschüssigem Natriumamalgam in Ether oder THF unterhalb 0 °C liefert die thermisch überraschend empfindlichen Oxaphosphamanganacyclopentane $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1CHR^2}$ in befriedigenden Ausbeuten[73]. Einführung der α-Methylgruppe erfordert wesentlich längere



(8)

Reduktionszeiten, vermutlich wegen der sterisch anspruchsvolleren Methylgruppe in α-Stellung. Die reduktive Cyclisierung von $(OC)_4BrRePPh_2O(CH_2)_2Cl$ verläuft erfolglos, auch bei Verwendung von DME als Lösungsmittel. Nach der Reduktion und sinngemäßer Aufarbeitung läßt sich in Spuren nur die hydridische Spezies $(OC)_4HRePPh_2O(CH_2)_2Cl$ massenspektroskopisch nachweisen und mit CCl_4 zum entsprechenden Chloro-Komplex derivatisieren. Ähnliches Verhalten rheniumhaltiger Verbindungen war schon früher festgestellt worden[91].

Die manganhaltigen Heterocyclen zersetzen sich beim Erwärmen auf 10 - 20 °C in Lösung und im festen Zustand rasch unter Bildung von bekanntem $[(OC)_4MnOPPh_2]_2$[92,93] und Ethen bzw. Propen:



(9)

Die Zerfallsgeschwindigkeit hängt maßgeblich von der Art der Substituenten R^1, R^2 ab. Der Grund für die merkliche Labilität von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1CHR^2}$ ist im geringen Energieinhalt der Zersetzungsprodukte zu suchen. Außerdem ist die Olefinabspaltung ohne Wasserstoffverschiebung möglich.

Wie ihre niedrigeren und höheren, thermisch stabilen Homologen $(OC)_4\overline{MnPPh_2O(CH_2)}_n$ (n = 1, 3, 4)[49,61] zeichnen sich die fast farblosen Heterocyclen $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1CHR^2}$ durch leichte Löslichkeit in unpolaren Solventien aus. Ihre Mn-C-σ-Bindung erweist sich als labil und reaktiv. Kohlenmonoxid-Insertion gelingt selbst unter milden Bedingungen (35 °C/300 bar CO-Druck) nicht. $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2}$ liefert unter Ethen-Abspaltung und CO-Aufnahme erstmals den Phosphanoxid-Komplex $(OC)_5MnP(Ph)_2O$ [vgl. Gl. (12)]. Auch die Behandlung von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2}$ mit Lewis-Säuren führt selbst bei 0 °C nach Zugabe von $AlBr_3$ zur sofortigen Bildung von $[(OC)_4MnOPPh_2]_2$, so daß auch eine Kohlenmonoxid-Insertion nach der Methode von SHRIVER[94-96] nicht möglich ist. Die Olefin-Abspaltung aus $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1CHR^2}$ wird unter dem Einfluß von Lewis-Säuren beschleunigt und bei Gegenwart von Lewis-Basen verlangsamt.

2.2.1. Massen-, IR- und NMR-Spektren

Im elektronenstoßinduzierten Massenspektrum von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2}$ und $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH(CH_3)}$ (vgl. Tab. 6) tritt der Molekülpeak der labilen Verbindungen nur mit geringer Intensität auf; für $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2}$ wird der monomere Aufbau auch ganz eindeutig durch ein Felddesorptions-Massenspektrum belegt. Der Basispeak entspricht in beiden Fällen dem Fragment $[MnPPh_2O]^+$. Die Metall-Phosphor-Bindungen werden erst dann gelöst, wenn alle CO-Reste abgespalten sind[27,98]. Bei dem besonders instabilen $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH(CH_3)CH_2}$, von dem keine korrekte Elementaranalyse erhalten werden konnte, beobachtet man den Molekülpeak nur im Felddesorptions-Massenspektrum, das aber auch schon beginnende Zersetzung anzeigt. Da die Spaltprodukte CO und C_2H_4 die gleiche Masse besitzen, läßt sich die Reihenfolge der Fragmentierung von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2}$ nicht festlegen. Das Abbauschema von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH(CH_3)}$ zeigt Abb. 4.

Die IR-Spektren der auf -15 °C gekühlten n-Hexan-Lösungen von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1CHR^2}$ weisen im 5µ-Bereich je vier scharfe CO-Absorptionen auf (vgl. Tab. 7 und Abb. 5). Bei $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH(CH_3)}$ sind die Banden infolge des +I-Effektes der α-Methylgruppe geringfügig nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Analoges Verhalten bei α-Substitution war schon in früheren Untersuchungen festgestellt worden[51,54,58,65]. Befindet sich wie bei $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH(CH_3)CH_2}$ der CH_3-Substituent in β-Position zum Metall, so hat er keinen Einfluß mehr auf die Lage von ν(C≡O). Im festen Zustand lassen sich die Heterocyclen

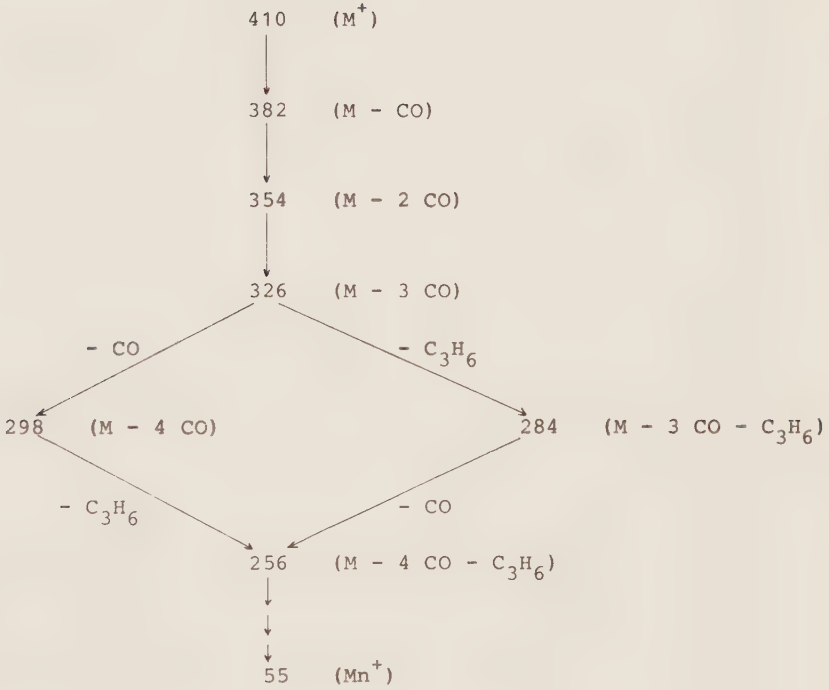


Abb. 4. Fragmentierungsschema von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH}(CH_3)$; Elektronenenergie 70 eV; Temperatur der Ionenquelle 200 °C

Tab. 6. Charakteristische Peaks in den Massenspektren der Manganacylcoalkane $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2}$ und $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH(CH_3)}$; Elektronenenergie 70 eV, Temperatur der Ionenquelle 200 °C (m/e, Intensitäten in Klammern bez. auf den Peak mit I = 100 %)

Fragment	$(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2}$		Fragment	$(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH(CH_3)}$	
M^+	396	(12)	M^+	410	(5)
$[M - CO]^+$ bzw. $[M - C_2H_4]^+$	368	(0.5)	$[M - CO]^+$	382	(8)
$[M - 2\ CO]^+$ bzw. $[M - CO - C_2H_4]^+$	340	(12)	$[M - 2\ CO]^+$	354	(6)
$[M - 3\ CO]^+$ bzw. $[M - 2\ CO - C_2H_4]^+$	312	(10)	$[M - 3\ CO]^+$	326	(6)
$[M - 4\ CO]^+$ bzw. $[M - 3\ CO - C_2H_4]^+$	284	(30)	$[M - 4\ CO]^+$	298	(23)
$[M - 4\ CO - C_2H_4]^+$	256	(100)	$[M - 3\ CO - C_3H_6]^+$	284	(4)
			$[M - 4\ CO - C_3H_6]^+$	256	(100)
$[HPPh_2O]^+$	202	(7)	$[PPh_2O]^+$	201	(20)
$[Ph_2]^+$	154	(18)	$[Ph_2]^+$	154	(1)
$[MnPh]^+$	132	(37)	$[MnPh]^+$	132	(37)
$[Ph]^+$	77	(58)	$[Ph]^+$	77	(6)
$[Mn]^+$	55	(26)	$[Mn]^+$	55	(42)

Tab. 7. ν(C≡O)-Schwingungen in den IR-Spektren [cm^{-1}] von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1CHR^2}$ ($R^1 = R^2 = H$; $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$; $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$) [in n-Hexan]

$(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2}$	$(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH(CH_3)}$	$(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH(CH_3)CH_2}$
2066 m	2064 m	2067 m
1997 m-st	1995 m-st	1998 m-st
1983 sst	1981 sst	1983 sst
1950 st	1950 st	1950 st

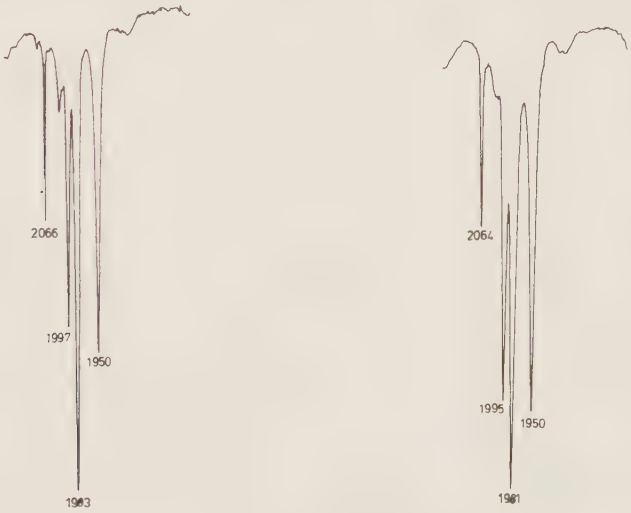


Abb. 5. IR-Spektren von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2}$ und $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH(CH_3)}$ (in n-Hexan, auf -15 °C vorgekühlte Lösung) im Bereich von 1800 - 2200 cm^{-1}

wegen ihrer Empfindlichkeit nur unzureichend untersuchen. Abb. 6 zeigt das IR-Spektrum (in KBr) von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH(CH_3)}$, verunreinigt mit beim Herstellen des Presslings entstandenem $[(OC)_4MnOPPh_2]_2$.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2}$ ($CDCl_3$, -25 °C) erscheinen zwei durch Protonenkopplung verursachte Tripletts, welche durch Wechselwirkung mit dem ^{31}P-Kern aufgespalten sind (vgl. Abb. 7). Zu unübersichtlichen Multipletts führt dagegen das Vorliegen asymmetrischer C-Atome in den α- und β-methylsubstituierten Derivaten; die Methylgruppe ist jeweils zu einem Dublett aufgespalten. Abb. 8 zeigt Ausschnitte aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH(CH_3)}$.

In Tab. 8 sind die $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Resonanzen homologer Oxaphosphamanganacycloalkane einander vergleichend gegenübergestellt. Daraus ergibt sich ein eindeutiger Hinweis auf die Existenz von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1CHR^2}$, für welche man die für P-haltige fünfgliedrige Chelatringe erwartete charakteristische Tieffeldverschiebung der ^{31}P-Signale[99,100] erkennt. Die elektronenschiebende Wirkung der β-Methylgruppe von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH(CH_3)CH_2}$ bewirkt eine Abschirmung des Phosphorkerns, womit die im Vergleich zu $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2}$ und $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH(CH_3)}$ festgestellte Hochfeldverschiebung des ^{31}P-Signals verständlich wird; diese Verschiebung tritt schon im freien Liganden in derselben Größenordnung auf.

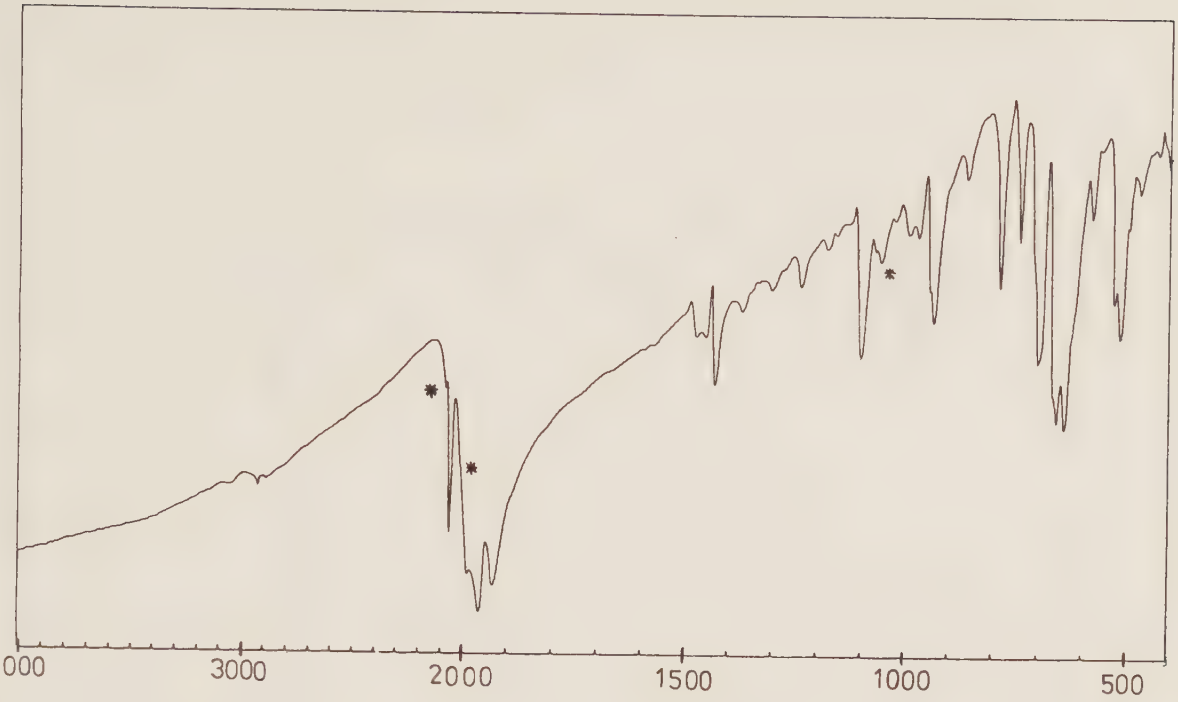


Abb. 6. IR-Spektrum des Manganacyclopentans $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH(CH_3)}$ (in KBr) im Bereich von 400 - 4000 cm^{-1} (die mit * markierten Absorptionen stammen von $[(OC)_4MnOPPh_2]_2$)

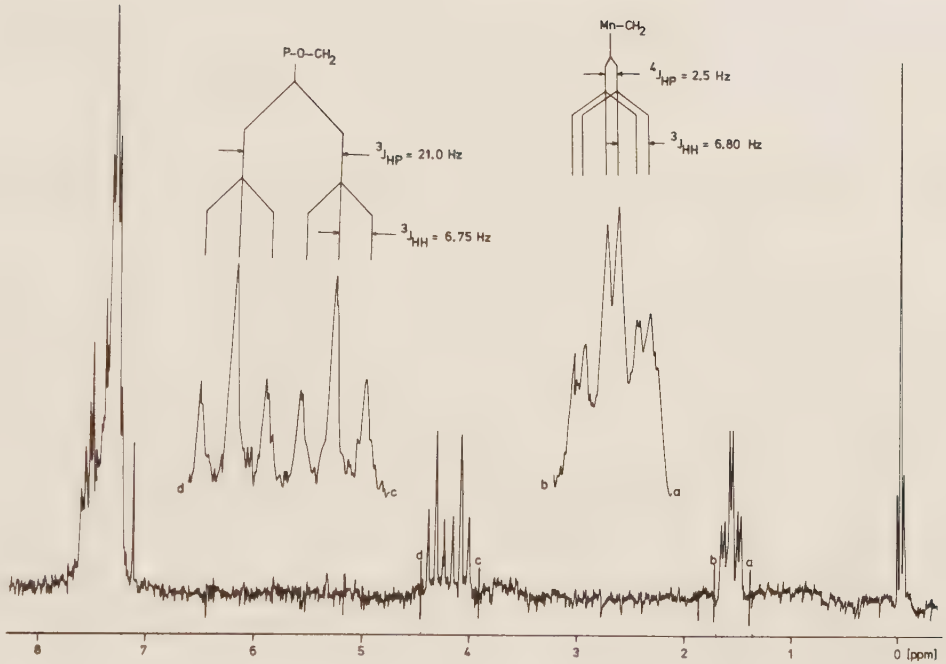


Abb. 7. ^{1}H-NMR-Spektrum von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2}$ (in $CDCl_3$, -25 °C)

Tab. 8. Vergleichende $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Daten [δ in ppm] der homologen Heterocyclen $(OC)_4\overline{MnPPh_2O(CH_2)}_n$ (n = 1 - 4) und von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH(CH_3)}$ und $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH(CH_3)CH_2}$

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ [ppm]
$(OC)_4\overline{MnPPh_2O(CH_2)}$	118.1[a] (s)
$(OC)_4\overline{MnPPh_2O(CH_2)_2}$	178.9[b] (s)
$(OC)_4\overline{MnPPh_2O(CH_2)_3}$	147.5[a] (s)
$(OC)_4\overline{MnPPh_2O(CH_2)_4}$	164.6[a] (s)
$(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH(CH_3)}$	178.3[b] (s)
$(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH(CH_3)CH_2}$	169.8[b] (s)

a) In THF. - b) In $CHCl_3$ bei -25 °C

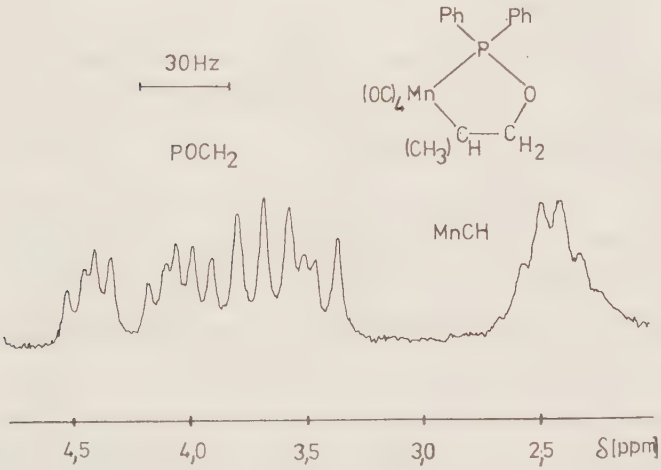


Abb. 8. ^1H-NMR-Spektrum von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH(CH_3)}$ (in $CDCl_3$, -30 °C) [Ausschnitte] δ [ppm]

2.2.2. Kinetische Untersuchung des Zerfalls von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1CHR^2}$ ($R^1 = R^2 = H$; $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$; $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$)

Die durch den Zerfall von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1CHR^2}$ bedingte Extinktionsabnahme der CO-Bande bei 1983 ($R^1 = R^2 = H$; $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$) bzw. 1981 cm^{-1} ($R^1 = H$, $R^2 = CH_3$) erlaubt eine quantitative Verfolgung der Zersetzung. Um Vorstellungen über den Mechanismus zu entwickeln, ist die Ermittlung der Reaktionsordnung und die Abschätzung der Aktivierungsparameter von besonderem Interesse. Die Einheitlichkeit der irreversibel verlaufenden Reaktionen kann hier nicht mit Hilfe von Extinktionsdiagrammen geprüft werden[101]. Daß es sich aber um unverzweigte Reaktionen handelt, erkennt man aus der IR- und ^{1}H-NMR-spektroskopischen und gaschromatographischen Analyse der Folgeprodukte. In Abb. 9 sind zur Veranschaulichung die ^{1}H-NMR-Spektren von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2}$ vor und nach der Zersetzung gegenübergestellt (aufgenommen in einem abgeschmolzenen Probenröhrchen). Zur Aufzeichnung der Extinktionsabnahme von $\nu(C{\equiv}O)$ in den IR-Spektren von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1CHR^2}$ (vgl. Abb. 10) wurden die Messungen im Bereich zwischen 1900 und 2200 cm^{-1} in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur durchgeführt. Die so erhaltenen Extinktionswerte wurden durch Subtraktion der Extinktion von reinem $[(OC)_4MnOPPh_2]_2$ bei der entsprechenden Wellenlänge korrigiert. Anschließend erfolgte eine Kontrolle, ob die Ergebnisse mit dem Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz für Reaktionen 1. Ordnung in Einklang stehen. Trägt man den Logarithmus von $E_\lambda^{H,H}$, E_λ^{H,CH_3}, $E_\lambda^{CH_3,H}$ ($1/\lambda = 1983$ cm^{-1} für $R^1 = R^2 = H$; $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$ und $1/\lambda = 1981$ cm^{-1} für $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$) als Funktion der Zeit auf,

Abb. 9. ^{1}H-NMR-Spektrum von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2}$ (in $CDCl_3$) vor (-25 °C) und nach der Zersetzung

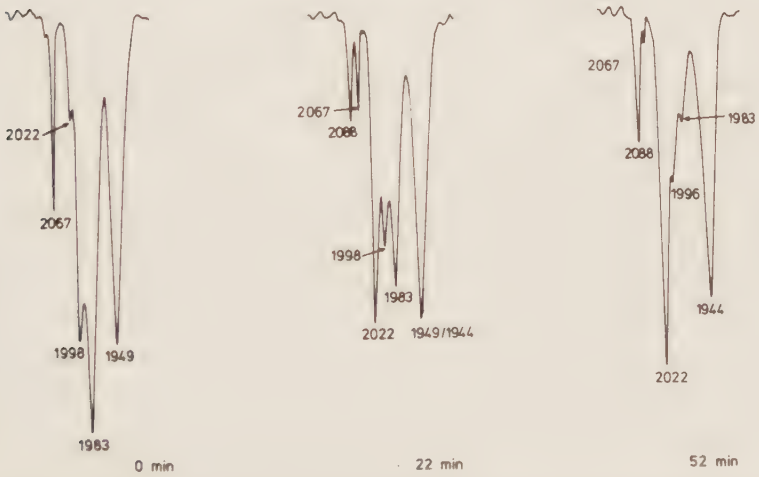


Abb. 10. Zeitabhängige Intensitätsänderungen von ν(C≡O) bei der Zersetzung von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2}$ (in CCl_4, 37,5 °C)

so ergibt sich für alle Meßreihen in sehr guter Näherung eine Gerade (vgl. Abb. 11). Da die Signifikanz dieser Methode wegen der logarithmischen Darstellung nicht ausreichend ist[102,103], wurden die Messungen nach dem Verfahren von KEZDY[104] und SWINBOURNE[105] ausgewertet und Stichproben gemäß GUGGENHEIM[106] durchgeführt. Die graphischen Darstellungen weisen in jedem Falle die für Reaktionen 1. Ordnung geforderte Linearität auf. Aus der Steigung der Geraden lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten berechnen. Eine weitere Stütze, daß es sich bei den beobachteten Abbauvorgängen tatsächlich um Reaktionen 1. Ordnung gemäß Gl. (10) handelt, liefert die Auswertung nach dem von MAUSER et al.[107-109] entwickelten Verfahren der "formalen Integration". Die so rechnerisch ermittelten Geschwindigkeits-

$$\frac{dc}{dt}[(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1CHR^2}] = -k_1 c[(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1CHR^2}] \qquad (10)$$

konstanten (vgl. Tab. 9) befinden sich in guter Übereinstimmung mit den aus Diagrammen nach KEZDY[104] und SWINBOURNE[105] entnommenen Zahlenwerten. Bei Auswertung mittels formaler Integration kann außerdem die Gesamtextinktion bei der entsprechenden Wellenlänge in die Rechnung eingesetzt werden. Eine Auswertung der Ergebnisse auch nach dem Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz für Reaktionen 2. Ordnung führt zu keinem sinnvollen Resultat.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten können nach der Theorie der Übergangszustände die Aktivierungsparameter ΔH^*, ΔS^* und ΔG^* abgeschätzt werden (vgl. Abb. 12 und Tab. 9). Sie stimmen mit der Reihenfolge abnehmender Stabilität $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH(CH_3)}$ > $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2}$ >

Tab. 9. Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur und abgeschätzte Aktivierungsparameter für die thermische Zersetzung von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1CHR^2}$ ($R^1 = R^2 = H$; $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$, $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$); ΔG^* wurde für 25 °C berechnet

Aktivierungsparameter			Geschwindigkeits-konstanten	Temp.
ΔH^* [kJ·mol^{-1}]	ΔS^* [J·K^{-1}·mol^{-1}]	ΔG^* [kJ·mol^{-1}]	$k_1 \cdot 10^{-4}$ [sec^{-1}]	[°C]
	$(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2}$		3.0800 ± 0.0924	30
			3.8333 ± 0.1533	32.5
86 ± 6	-29 ± 17	94.6	5.0667 ± 0.0831	35
			7.5500 ± 0.1464	37.5
			8.9167 ± 0.1783	40
	$(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH(CH_3)}$		6.1717 ± 0.1630	37.5
			7.7083 ± 0.1731	40
74 ± 4	-67 ± 12	94.4	10.3220 ± 0.1197	42.5
			12.2130 ± 0.1270	45
	$(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH(CH_3)CH_2}$		4.4900 ± 0.0471	10
			6.0300 ± 0.1930	11.5
80 ± 7	-27 ± 16	87.6	7.6400 ± 0.1910	14
			10.7980 ± 0.1760	17

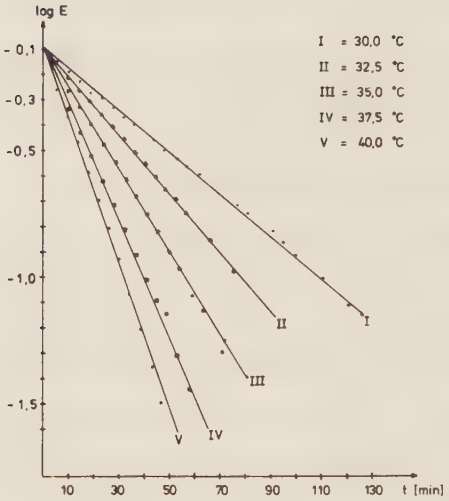


Abb. 11. a) Logarithmische Extinktionsabnahme bei der Zersetzung von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2}$

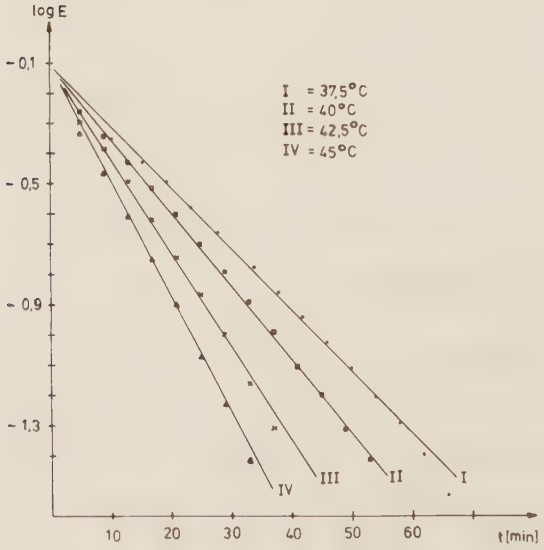


Abb. 11. b) - von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH(CH_3)}$

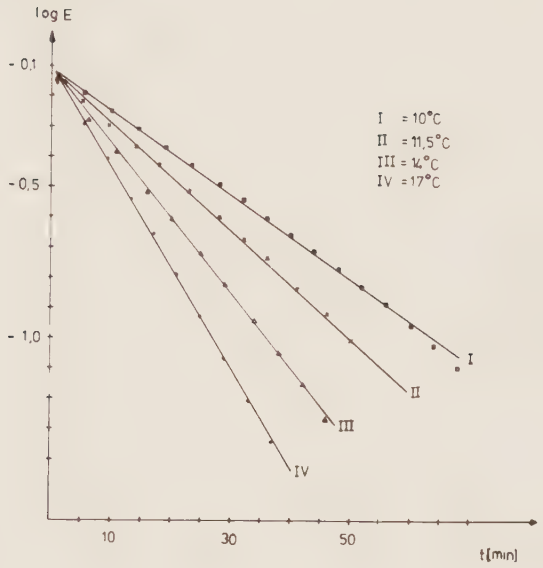


Abb. 11. c) - von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH(CH_3)CH_2}$ in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur

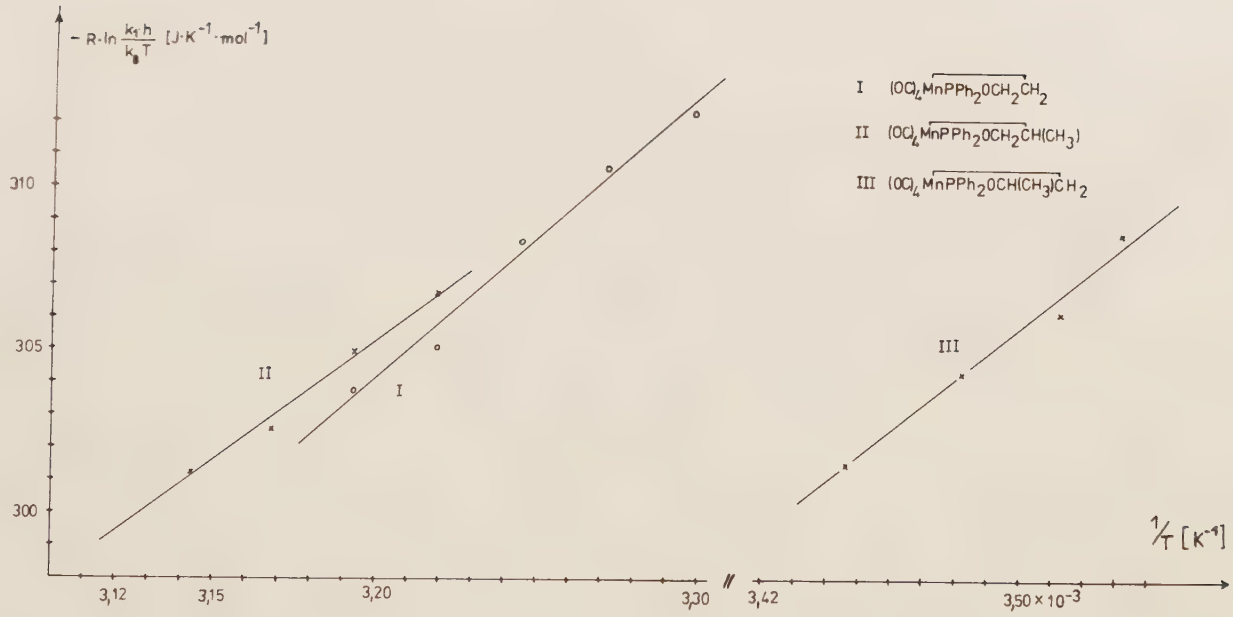
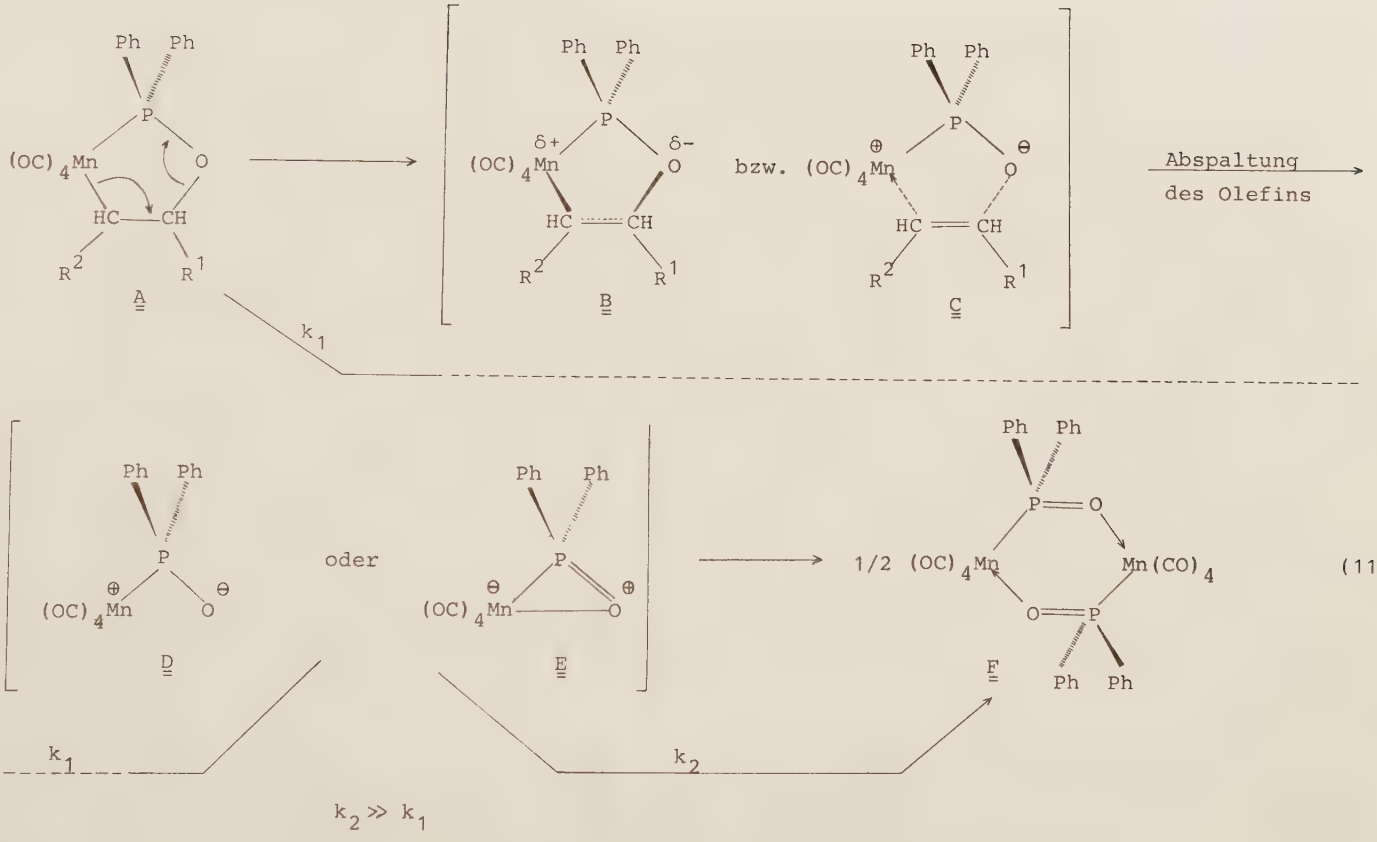


Abb. 12. Diagramm zur Ermittlung der Aktivierungsparameter der thermischen Zersetzung von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1CHR^2}$ ($R^1 = R^2 = H$; $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$; $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$)

$(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH(CH_3)CH_2}$ gut überein. Während die ΔG^*-Werte für die beiden zuerst genannten Verbindungen in derselben Größenordnung liegen, weichen die Aktivierungsentropien ΔS^* etwas voneinander ab. Möglicherweise wird die Realisierung des Übergangszustandes bei $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH(CH_3)}$ geringfügig erschwert, welcher ebene Geometrie aufweisen sollte[110]. Für den instabileren Metallacyclus $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH(CH_3)CH_2}$ findet man erwartungsgemäß eine niedrigere Freie Aktivierungsenthalpie. Infolge der elektronenschiebenden Wirkung der Methylgruppe in Nachbarstellung zum Sauerstoff wird die Spaltung der C-O-Bindung erleichtert. Die pseudosynchrone Abspaltung des Olefins wird damit bestätigt. Wenn nur die Öffnung der Mn-C-σ-Bindung geschwindigkeitsbestimmend wäre, so sollten $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2}$ und $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH(CH_3)CH_2}$ von vergleichbarer Stabilität sein. In Übereinstimmung damit konnte in keinem Experiment die nucleophile Öffnung der Mn-C-σ-Bindung unter gleichzeitigem Erhalt der Alkylkette beobachtet werden [vgl. Gl. (15)].

Die ermittelten kinetischen Daten sprechen für die in Gl. (11) angegebene Reaktionsfolge. Aus A [$(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1CHR^2}$] wird das Olefin über B, C durch eine wahrscheinlich synchrone Elektronenverschiebung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (k_1) in einer Reaktion 1. Ordnung eliminiert, wobei sich eine Wasserstoffverschiebung erübrigt. Die sehr kurzlebige Zwischenstufe D oder E dimerisiert in einem folgenden Schritt ($k_2 >> k_1$) sehr schnell zu F ($[(OC)_4MnOPPh_2]_2$). Tatsächlich liefert die basenunterstützte HBr-Abspaltung aus $(OC)_4BrMnPPh_2OH$ unmittelbar das Dimere $[(OC)_4MnOPPh_2]_2$[92]; eine monomere Spezies entsprechend D oder E konnte nicht nachgewiesen werden.


Ph Ph
P
(OC)4Mn
O
HC CH
R2 R1
A
k1
δ+ δ-
B
bzw.
⊕ ⊖
C
Abspaltung
des Olefins
D
oder
E
1/2 (OC)4Mn Mn(CO)4
F
k1
k2
k2 ≫ k1

(11)

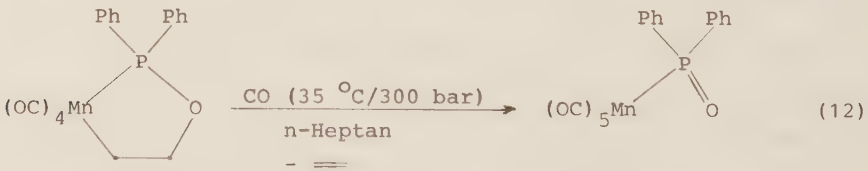
Der Stabilitätsvergleich homologer Heterocyclen des Typs $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_n}$ (n = 1 - 5)[51,65,66] bekräftigt die Vorstellung, daß die Möglichkeit, Olefin ohne Wasserstoffverschiebung abspalten zu können, eine erhebliche Destabilisierung des Metallacyclus bedingt. Erwähnt sei hier insbesondere der sich durch auffällige Zersetzlichkeit auszeichnende Vierring mit n = 2[51]. Die zusätzliche Anwesenheit von Sauerstoff in $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1CHR^2}$ erleichtert die Abspaltungstendenz des Olefins noch beträchtlich.

3. Untersuchungen zum reaktiven Verhalten der Metallacyclen

3.1. Einwirkung von Kohlenoxid und Triphenylphosphan auf $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2}$

Charakteristisch für die Metall-Kohlenstoff-σ-Bindung nahezu aller Übergangselemente ist die Insertion von Kohlenmonoxid[111]. Die Bedeutung dieser Reaktion liegt in ihrer technischen Anwendbarkeit, z. B. bei der Hydroformylierung von Olefinen[10] oder beim Fischer-Tropsch-Verfahren[6,7]. Bei Donoratom-stabilisierten Metallacycloalkanen wird gegenüber Kohlenoxid in Abhängigkeit von der Ringgröße und vom Metall verschiedenes Verhalten beobachtet. Der sauerstoffhaltige Vierring $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2}$ neigt unter CO-Druck zur Ringöffnung unter Bildund von $(OC)_5MnCH_2P(Ph)_2O$[49], während das homologe Metallacyclohexan und -heptan CO unter Ringerweiterung aufnehmen[112-114], wobei sich der Siebenring infolge seiner im Vergleich zum Sechsring schwächeren Mn-C-σ-Bindung durch erhöhte Reaktivität

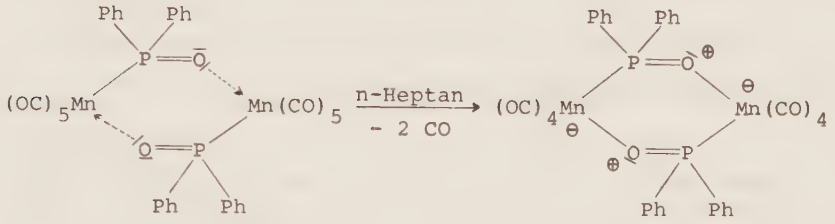
auszeichnet. Im Falle der sauerstofffreien Heterocyclen $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_n}$ kann für n = 2 bereits durch Einleiten von Kohlenmonoxid in eine n-Hexan-Lösung CO insertiert werden. Triphenylphosphanzugabe führt unter Substitution und gleichzeitiger CO-Insertion ebenfalls zur Ringerweiterung[51]. Unter energischeren Bedingungen (90 °C/400 bar CO-Druck) kann schließlich für n = 3 Kohlenoxidaufnahme erzwungen werden[115]. In Übereinstimmung mit der Zunahme der Bindungsstärke beim Übergang von 3d- zu 5d-Elementen[20] gelingt in Rhenacycloalkanen CO-Einschiebung nur mit einer Lewis-Säure[113] zur Erleichterung der einleitenden σ-Alkylwanderung. Die hier vorliegenden, thermolabilen Oxaphosphamanganacyclopentane zeigen ebenfalls reaktives Verhalten gegenüber Kohlenmonoxid. Beim Einleiten von CO in eine n-Hexan-Lösung von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2}$ bei Raumtemperatur findet die schon beschriebene Zersetzungsreaktion statt. Einwirkenlassen von CO (300 bar) bei 20 °C über mehrere Stunden hinterläßt unzersetztes Manganacyclopentan. Carbonylierung bei etwas schärferen Bedingungen (35 °C/350 bar CO-Druck) ergibt nach 8 Stunden unter Ethen-Abspaltung und CO-Addition Pentacarbonyl(diphenylphosphinito)mangan, $(OC)_5MnP(Ph)_2O$. Nach Reaktionszeiten von bis zu 20 Stunden findet man nach Öffnen des



(12)

Autoklaven fast ausschließlich wieder $[(OC)_4MnOPPh_2]_2$, welches sich aus $(OC)_5MnP(Ph)_2O$ durch Eliminierung von CO unter Dimersierung

gebildet haben kann. Eine Reaktion in der umgekehrten Richtung,



(13)

Bildung von $(OC)_5MnP(Ph)_2O$ durch CO-Aufnahme von $[(OC)_4MnOPPh_2]_2$, konnte nicht festgestellt werden. Aus diesem Verhalten resultiert der Hinweis, daß $(OC)_5MnP(Ph)_2O$ aus einem bei der Zersetzung von $(CO)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2}$ intermediär auftretendem Fragment, entsprechend

durch CO-Aufnahme entstanden ist.

Fast farbloses $(OC)_5MnP(Ph)_2O$ löst sich nur befriedigend in polaren organischen Solventien wie chlorierten Kohlenwasserstoffen und schmilzt unter Zersetzung bei 83.5 °C.

Ein Felddesorptions-Massenspektrum belegt den monomeren Aufbau; das elektronenstoßinduzierte Massenspektrum findet sich in Tab. 10. Es fällt auf, daß der Basispeak wie bei $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2}$ und $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH(CH_3)}$ dem Bruchstück $[MnPPh_2O]^+$ entspricht.

Im 5µ-Bereich des IR-Spektrums (in CCl_4, vgl. Abb. 13) erkennt man vier scharfe Absorptionen. Die Lage von ν(P=O) bei 1129 cm^{-1} deutet auf eine Beteiligung der Grenzstruktur $(OC)_5MnP^+(Ph)_2\cdots O^-$ hin. Somit befinden sich die Bindungsver-

Tab. 10. Charakteristische Peaks im Massenspektrum von $(OC)_5MnP(Ph)_2O$; Elektronenenergie 70 eV, Temperatur der Ionenquelle 200 °C (m/e, Intensitäten in Klammern bez. auf den Peak mit I = 100 %)

Zuordnung	m/e		Zuordnung	m/e	
$[(OC)_5MnP(Ph)_2O]^+$	396	(3)	$[HOPPh_2]^+$	202	(28)
$[(OC)_4MnP(Ph)_2O]^+$	368	(10)	$[OPPh_2]^+$	201	(60)
$[(OC)_2MnP(Ph)_2O]^+$	312	(20)	$[MnPh]^+$	132	(40)
$[(OC)MnP(Ph)_2O]^+$	284	(24)	$[Mn]^+$	55	(54)
$[MnP(Ph)_2O]^+$	256	(100)			

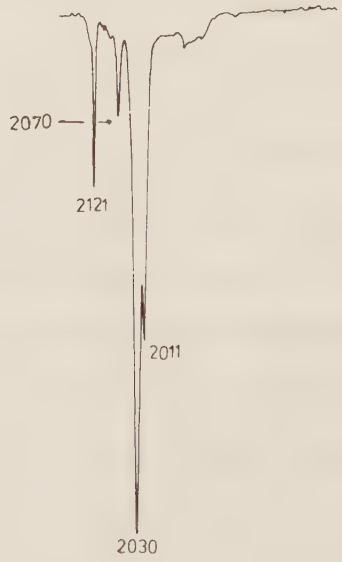


Abb. 13. IR-Spektrum von $(OC)_5MnP(Ph)_2O$ (in CCl_4) im Bereich von 1800 - 2200 cm^{-1}

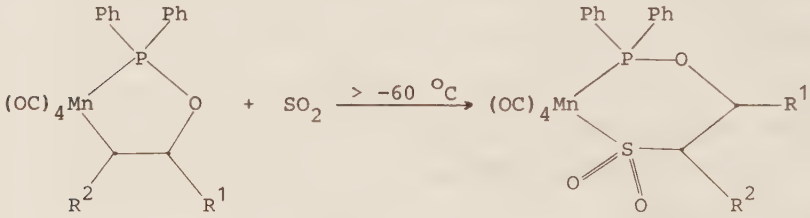
hältnisse in Übereinstimmung mit denjenigen im schon früher dargestellten Komplex η^5-$C_5H_5(OC)_2FeP(Ph)_2O$[116].

Der zu $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2}$ analoge Versuch durch Einwirkung von Triphenylphosphan auf $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2}$ Ringerweiterung unter CO-Einschiebung zu erreichen, scheitert, doch wird die Zerfallsgeschwindigkeit beträchtlich vermindert. Steigerung der Reaktionstemperatur auf 30 °C führt im Verlauf von einem Tag zur CO-Substitution unter Ausbildung des PPh_3-substituierten Sechsringes $[Ph_3P(OC)_3MnOPPh_2]_2$. Hierfür spricht das Auftreten einer scharfen P-O-Bande (in KBr) bei 1046 cm^{-1}. Im Spektrum von $[(OC)_4MnOPPh_2]_2$ wird diese Absorption an der gleichen Stelle gefunden[92]. Weitere spektroskopische Untersuchungen sind wegen der geringen Löslichkeit des Präparats erheblich erschwert.

3.2. Insertion von Schwefeldioxid in die Mn-C-σ-Bindung der Manganacycloalkane $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1CHR^2}$ ($R^1 = R^2 = H$; $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$; $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$)

Neben anderen Synthesemöglichkeiten[117,118] eignet sich die SO_2-Einschiebung in die Übergangsmetall-Kohlenstoff-σ-Bindung in zahlreichen Fällen zur Darstellung von Sulfinato-Komplexen[119]. Über den elektrophilen Angriff des reaktiven SO_2-Moleküls liegen umfangreiche Untersuchungen vor; hierüber wurde in zusammenfassenden Artikeln von Kitching und Fong[120], Wojcicki[119], Lindner[118] und Kubas[121] berichtet. In neuerer Zeit sind diesbezügliche Insertionen auch an Metallacycloalkanen bekannnt geworden[50,54,56-58,61,112,113,115,122,123].

Auch bei den hier beschriebenen Oxaphosphamanganacyclopentanen verläuft die Ringerweiterung durch Schwefeldioxid ohne Schwierigkeiten. In Analogie zu offenkettigen σ-Alkylkomplexen[124] wird schon oberhalb -60 °C unter Bildung der cyclischen S-Sulfinate $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1CHR^2SO_2}$ Schwefeldioxid in die Mn-C-σ-Bindung eingeschoben. Im Falle von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2}$ und $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH(CH_3)}$ verläuft die Reaktion gemäß Gl. (14) nahezu quantitativ. Thermisch besonders labiles $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH(CH_3)CH_2}$ liefert cyclisches $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH(CH_3)CH_2SO_2}$ nur noch in geringer Ausbeute. Nach Lage der Banden der S-O-Valenzschwingungen entsteht als Hauptprodukt eine Verbindung mit wahrscheinlich η^2-S-O-koordiniertem Schwefeldioxid[121].



(14)

Die farblosen, cyclischen Sulfinato-Komplexe $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1CHR^2SO_2}$ lösen sich gemäß ihres im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen polareren Charakters nur in chlorierten Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Acetonitril oder THF. Die monomere Zusammensetzung läßt sich infolge zu geringer Flüchtigkeit nur durch Felddesorptions-Massenspektren nachweisen.

3.2.1. Diskussion der IR-Spektren

Die IR-Spektren (vgl. Abbn. 14 und 15 und Tab. 11) der Komplexe $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1CHR^2}SO_2$ sind im 5µ-Bereich durch je vier scharfe CO-Banden gekennzeichnet; wegen des Abzugs von Elektronendichte durch die SO_2-Gruppierung sind diese gegenüber den Ausgangsverbindungen (vgl. Abb. 5 und Tab. 7) zu höheren Frequenzen verschoben. Die antisymmetrischen und symmetrischen SO_2-Valenzschwingungen lassen sich im für diese Verbindungen erwarteten Bereich[118,121] festlegen. Die P-O-Streckschwingungen von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1CHR^2}SO_2$ können in den IR-Spektren (KBr) nur teilweise zugeordnet werden, da sie im Gebiet der intensiven Bande $\nu_s(SO_2)$ auftreten.

3.2.2. ^1H-, $^{13}C\{^1H\}$- und $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren

Ein wesentlicher Unterschied in den ^1H-NMR-Spektren (in $CDCl_3$) von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2}SO_2$ und $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH(CH_3)}SO_2$ (vgl. Tab. 12) gegenüber den Ausgangsverbindungen besteht in der Verschiebung der Signale der ursprünglich metallbenachbarten CH_2- bzw. CH-Protonen zu tieferem Feld durch die Einführung der elektronenziehenden SO_2-Gruppe. Außerdem kann nur eine Kopplung des ^{31}P-Kerns mit den OCH_2-Protonen festgestellt werden.

Die chemischen Verschiebungen in den $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren (in $CHCl_3$) von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1CHR^2}SO_2$ (vgl. Tab. 12) erfahren durch die Einschiebung der SO_2-Gruppe (Übergang vom Fünf- zum Sechsring) eine merkliche Hochfeldverschiebung und liegen in der Größenordnung der ^{31}P-Resonanz des Oxaphosphamanganacyclohexans

Tab. 11. Charakteristische Valenzschwingungen [cm^{-1}] in den IR-Spektren der cyclischen S-Sulfinate $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1CHR^2SO_2}$ ($R^1 = R^2 = H$; $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$; $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$)

Verbindung		Zuordnung
$(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2SO_2}$	2101 st	$\nu(C\equiv O)$ [a]
	2046 st-sst	
	2022 sst	
	1995 st	
	1187 m	$\nu_{as}(SO_2)$ [c]
	1046 st	$\nu_s(SO_2)$ [c]
$(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH(CH_3)SO_2}$	2098 st	$\nu(C\equiv O)$ [a]
	2044 st-sst	
	2022 sst	
	1986 st	
	1185 m	$\nu_{as}(SO_2)$ [c]
	1035 st	$\nu_s(SO_2)$ [c]
	1032 sch	$\nu(P-O)$ [c]
$(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH(CH_3)CH_2SO_2}$	2100 st	$\nu(C\equiv O)$ [b]
	2041 st-sst	
	2022 sst	
	1990 st	
	1198 m	$\nu_{as}(SO_2)$ [c]
	1045 st	$\nu_s(SO_2)$ [c]
	1028 m	$\nu(P-O)$ [c]

a) In CCl_4. - b) In CH_2Cl_2/CCl_4. - c) In KBr

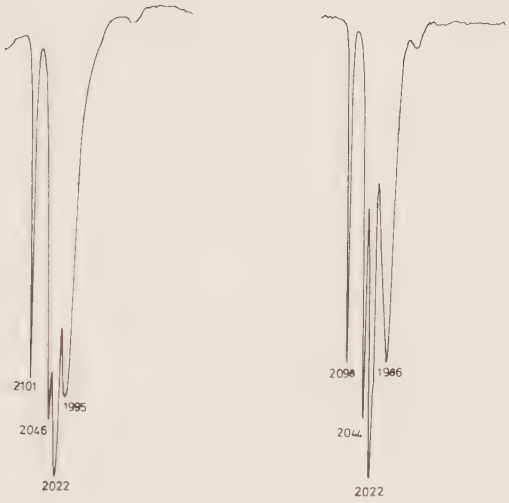


Abb. 14. IR-Spektren der S-Sulfinate $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2SO_2}$ (in CCl_4) und $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH(CH_3)SO_2}$ (in CCl_4) von 1800 - 2200 cm^{-1}

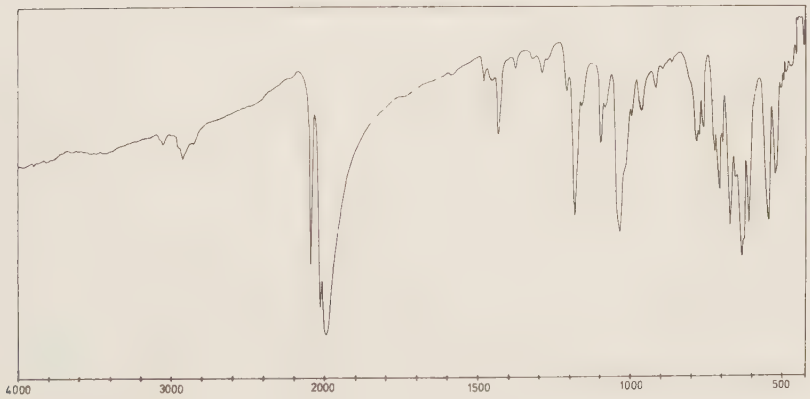


Abb. 15. IR-Spektrum von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH(CH_3)SO_2}$ (in KBr) im Bereich von 400 - 4000 cm^{-1}

Tab. 12. Chemische Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz] in den ^{1}H- ($CDCl_3$, int. Standard TMS), $^{13}C\{^{1}H\}$- ($CDCl_3$, int. Standard TMS) und den $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR Spektren ($CHCl_3$, ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D_2O) von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1CHR^2}SO_2$

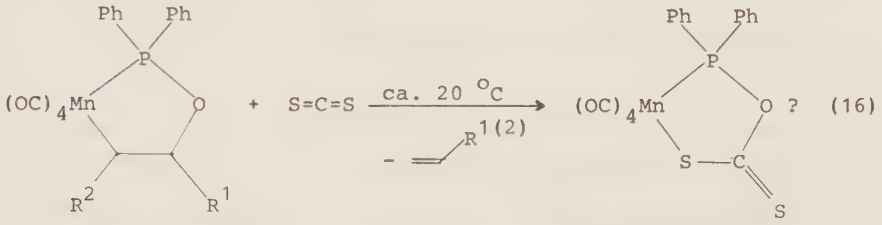
Verbindung	Chemische Verschiebungen δ [ppm]			Kopplungskonstanten J [Hz]
$(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2}SO_2$				
^{1}H-NMR	3.2	(s)	SCH_2	
	4.75	(d)	$POCH_2$	$^{3}J_{PH} = 14.8$
	7.4 - 7.9	(m)	$P(C_6H_5)_2$	
$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR	64.0 - 65.6	(m)	O<u>CC</u>Mn	
$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR	152.5	(s)		
$(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH(CH_3)CH_2}SO_2$				
$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR	155.6	(s)		

Fortsetzung von Tab. 12.

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ [ppm]			Kopplungskonstanten J [Hz]
$(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH(CH_3)SO_2}$				
^{1}H-NMR	1.3	(d)	$CH(C\underline{H}_3)$	$^3J_{HH}$ = 3.1
	3.04	(m)	SCH	
	4.51	(d)	$POCH_2$	$^3J_{PH}$ = 18.1
	7.3 - 7.9	(m)	$P(C_6H_5)_2$	
$^{13}C\{^1H\}$-NMR	8.1	(s)	CH_3	
	66.5	(m)	POC	
	69.8	(s)	SC	
$^{31}P\{^1H\}$-NMR	144.8	(s)		

3.4. Verhalten von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1}CHR^2$ gegenüber Kohlenstoffdisulfid

Bringt man $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1}CHR^2$ ($R^1 = R^2 = H$; $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$; $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$) mit CS_2 (ohne zusätzliches Solvens oder in n-Hexan-Lösung) zur Reaktion, so findet in allen drei Fällen Umsetzung statt, nicht aber die Bildung des gewünschten Heteromanganacyclopentans. Bei der mitteldruckchromatographischen



(16)

Aufarbeitung der Rohprodukte werden diese in bis zu sieben Fraktionen aufgetrennt, die sich während des chromatographischen Vorgangs teilweise zersetzen. In der Kürze der zur Verfügung stehenden restlichen Zeit konnte das umfangreiche Problem nicht mehr gelöst werden.

4. Versuche zur Darstellung von achtgliedrigem $(OC)_4\overline{MnPPh_2O(CH_2)_{2-5}}$ durch reduktive Cycloeliminierung

Bezüglich der sauerstoffhaltigen Heterocyclen $(OC)_4\overline{MnPPh_2O(CH_2)}_n$ ($n = 1 - 5$)[49,73] liegt die Grenze der Stabilität beim siebengliedrigen Heterocyclus ($n = 4$). Das homologe Manganacyclooktan läßt sich nur noch in Spuren massenspektroskopisch nachweisen; der Zersetzungspunkt liegt unterhalt

0 °C[49]. Temperaturabhängige ^{1}H-NMR-Messungen zwischen -40 °C und +40 °C einer Lösung von frisch synthetisiertem "$(OC)_4\overline{MnPPh_2O(CH_2)_5}$" liefern keinen Hinweis auf das Vorliegen dieses Heterocyclus. Das ^{1}H-NMR-Spektrum deutet nur auf die Methylverbindung $(OC)_4(H_3C)MnPPh_2OCH_3$[49,71] als Zersetzungsprodukt hin.

Eine Alternative zur Gewinnung von $(OC)_4\overline{MnPPh_2O(CH_2)_5}$ bietet die Einwirkung von Natriumamalgam auf $(OC)_4BrMnPPh_2O(CH_2)_5X$ (X = Cl, Br), da die reduktive Cycloeliminierung im Gegensatz zur nucleophilen Eliminierungs-Cycloaddition unterhalb 0 °C durchführbar ist.

Leider konnte der achtgliedrige Heterocyclus nach dieser Methode nicht nachgewiesen werden. Die Reduktion von $(OC)_4BrMnPPh_2O(CH_2)_5X$ (X = Cl, Br) mit 0.8proz. Natriumamalgam (50facher Überschuß) in Diethylether bei -10 °C führt nach einer Reaktionszeit von 4 Stunden in geringer Menge zu einer hydridischen Spezies, die mit CCl_4 den entsprechenden Chloro-Komplex liefert. Ein vorübergehendes Auftreten von $(OC)_4\overline{MnPPh_2O(CH_2)_5}$ sollte sich durch Bildung von $(OC)_4(H_3C)MnPPh_2OCH_3$ belegen lassen, welche indessen nie beobachtet wurde.

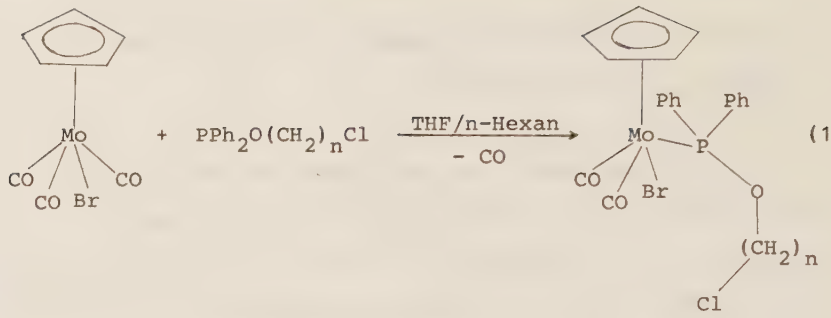
Analoge Schwierigkeiten treten auch beim Syntheseversuch des sauerstofffreien Heterocyclus $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_6}$ auf[66]. Mit zunehmender Entfernung der ω-ständigen Abgangsgruppe vom Metallatom wird ein erfolgreicher Ringschluß offensichtlich erschwert.

II. Fünf- und sechsgliedrige Oxaphosphamolybdacycloalkane durch reduktive Cycloeliminierung

Die Natur des Metalls ist von entscheidendem Einfluß auf die Stabilität und somit Reaktivität der M-C-σ-Bindung; als typisches Beispiel sei das unterschiedliche Verhalten der Mn-C- und der Re-C-σ-Bindung gegenüber Kohlenmonoxid genannt[70,112,113,115]. Nachdem die Cyclisierung von homologem $(OC)_4BrRePPh_2OCH_2CH_2Cl$ erfolglos verlief, war zur Überprüfung des Einflusses des Metallatoms auf die Zerfallsreaktion von Oxaphosphametallacyclopentanen die Einführung eines anderen Metallatoms nötig; gleichzeitig sollte die Anwendbarkeit der Methode der reduktiven Cycloeliminierung für den Zugang zu höhergliedrigen sauerstoffhaltigen Metallacyclen studiert werden. Über den Zerfall von $L_m\overline{MoPPh_2OCH_2CH_2}$ wäre ein Zugang zum bisher unbekannten $[\eta^5\text{-}C_5H_5(OC)_2MoOPPh_2]_2$[126] möglich.

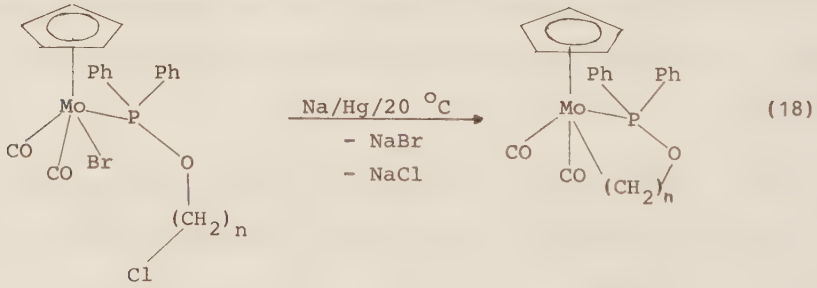
1. Darstellung und Eigenschaften neuartiger Oxaphosphamolybdacycloalkane $L_m\overline{MoPPh_2O(CH_2)_n}$ [$L_mMo = \eta^5\text{-}C_5H_5Mo(CO)_2$; n = 2, 3]

Durch thermische Substitution eines CO-Moleküls in $L_mMo(Br)CO$ durch $PPh_2O(CH_2)_nCl$ (n = 2, 3) in THF/n-Hexan-Lösung gewinnt man die rotbraunen Komplexe $L_m(Br)MoPPh_2O(CH_2)_nCl$[127], die zur reduktiven Cycloeliminierung geeignet sind. Sie lösen sich nur befriedigend in polaren organischen Solventien wie chlorierten Kohlenwasserstoffen, in denen allerdings schon nach kurzer Zeit beträchtliche Zersetzung eintritt. Gute Löslichkeit wird in Benzol und Toluol beobachtet.



(17)

Tatsächlich liefert die Einwirkung von 0.9proz. Natriumamalgam auf die oben beschriebenen Komplexe mit zwei Halogenfunktionen in Ether bei 20 °C die hellgelben, in gesättigten Kohlenwasserstoffen mäßig löslichen fünf- und sechsgliedrigen Heterocyclen $L_m\overline{MoPPh_2O(CH_2)_n}$ (n = 2, 3)[127], welche sich in chloriertem Kohlenwasserstoff unter Blau- bis Schwarzfärbung zersetzen.



(18)

Bemerkenswert ist die deutlich höhere thermische Stabilität des Molybdacyclopentans (n = 2) im Vergleich zu den entsprechenden Manganverbindungen $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1CHR^2}$ (R^1 = R^2 = H; R^1 = H, R^2 = CH_3; R^1 = CH_3, R^2 = H), welche auf die Verstärkung der M-C-σ-Bindung durch den Übergang von einem 3d- zu einem 4d-Übergangsmetall zurückzuführen sein dürfte. In Lösung zerfällt lichtempfindliches $L_m\overline{MoPPh_2O(CH_2)_2}$ erst bei ca. 70 °C innerhalb weniger Stunden, wobei sich Ethen als Zersetzungsprodukt nachweisen läßt. Aus dem anorganischen Teil des Ringgerüsts

entsteht eine karmesinrote, völlig unlösliche, wahrscheinlich polymere Verbindung. Der Zerfall von $L_m\overline{MoPPh_2OCH_2CH_2}$ unter massenspektroskopischen Bedingungen läßt auf die intermediäre Existenz von Bruchstücken mit der Elementfolge $[Mo\text{-}P\text{-}O]_n$ (n = 1, 2) schließen (vgl. hierzu Angaben im experimentellen Teil).

2. Diskussion der spektroskopischen Daten von $L_m(Br)MoPPh_2O(CH_2)_nCl$ und $L_m\overline{MoPPh_2O(CH_2)}_n$ [$L_mMo = \eta^5\text{-}C_5H_5(OC)_2Mo$; n = 2, 3]

Die Molekülpeaks der schwerflüchtigen Verbindungen $L_m(Br)MoPPh_2O(CH_2)_nCl$ und $L_m\overline{MoPPh_2O(CH_2)}_n$ erscheinen jeweils nur in den Felddesorptions-Massenspektren.

Durch je zwei scharfe Banden zeichnen sich die IR-Spektren von $L_m(Br)MoPPh_2O(CH_2)_nCl$ (in CCl_4) und der entsprechenden Heterocyclen (in n-Hexan) aus. Gemäß dem stärkeren +I-Effekt der Alkylfunktion in den Ringen gegenüber den ursprünglichen Bromatomen erfahren die CO-Valenzschwingungen bei der Ringbildung eine Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen. Beim Übergang (n = 2) → (n = 3) beobachtet man die schon früher festgestellte geringfügige langwellige Verschiebung von $\nu(C{\equiv}O)$ mit zunehmender Ringgröße[49,58]. Das Intensitätsverhältnis $\nu_s(C{\equiv}O)$ zu $\nu_{as}(C{\equiv}O)$ ist in allen Fällen größer als 1; daraus folgt eindeutig eine cis-Stellung der CO-Liganden an der Basis der tetragonalen Pyramide[128].

In einer Aufspaltung zahlreicher Banden im IR-Spektrum (KBr) von $L_m\overline{MoPPh_2OCH_2CH_2}$ spiegelt sich die durch cis-ständige tetragonal-pyramidale Anordnung der Liganden am Metall mögliche

Bild/Spiegelbild-Isomerie[129] wider (vgl. Abb. 16). In Abb. 17 ist das IR-Spektrum (KBr) vom Zersetzungsprodukt des Molybdacyclopentans abgebildet.

Infolge des erwähnten Asymmetriezentrums am Molybdän treten in den ^{1}H-NMR-Spektren (in C_6D_6) von $L_m\overline{MoPPh_2O(CH_2)_n}$ (n = 2, 3) komplizierte Multipletts auf.

Im jeweils typischen Bereich liegen die $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Resonanzen (in Toluol) von $L_m\overline{MoPPh_2O(CH_2)_n}$ [signifikante Tieffeldverschiebung für n = 2[99,100]].

Die spektroskopischen Daten der Komplexe $L_m(Br)MoPPh_2O(CH_2)_nCl$ und der Heterocyclen $L_m\overline{MoPPh_2O(CH_2)_n}$ sind in Tab. 13 und 14 zusammengefaßt.

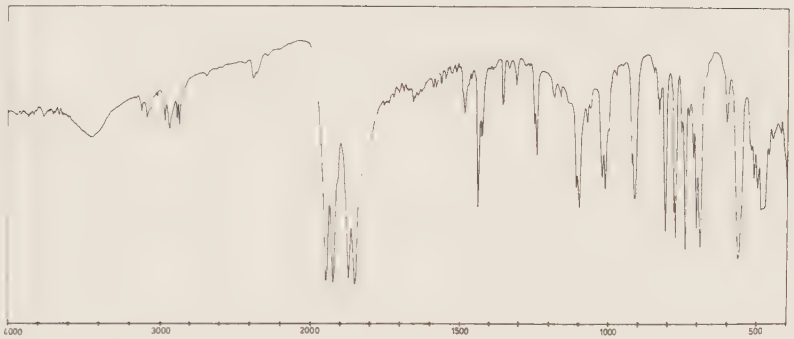


Abb. 16. IR-Spektrum von η^5-$C_5H_5(OC)_2\overline{MoPPh_2OCH_2CH_2}$ (in KBr) im Bereich von 400 - 4000 cm^{-1}

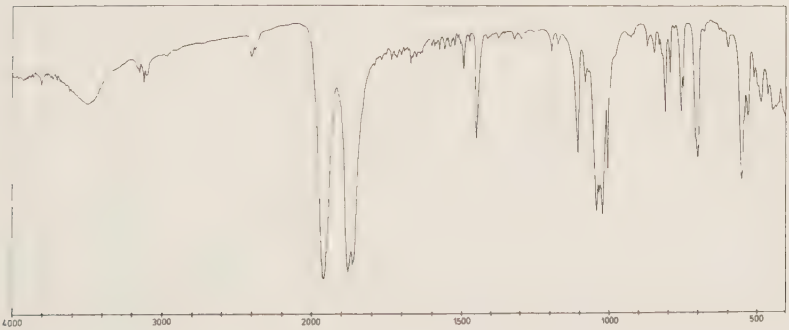


Abb. 17. IR-Spektrum des Zersetzungsproduktes von η^5-$C_5H_5(OC)_2\overline{MoPPh_2OCH_2CH_2}$ (in KBr) im Bereich von 400 - 4000 cm^{-1}

Tab. 13. ν(C≡O)-, ν(P-O-C)- und ν(Mo-Br)-Valenzschwingungen [cm^{-1}] in den IR-Spektren von η^5-$C_5H_5(OC)_2BrMoPPh_2O(CH_2)_nCl$ und η^5-$C_5H_5(OC)_2\overline{MoPPh_2O(CH_2)}_n$ (n = 2, 3)

Verbindung		Zuordnung
η^5-$C_5H_5(OC)_2BrMoPPh_2O(CH_2)_2Cl$	1987 sst[a]	ν(C≡O)
	1907 st	
	1035 m[c]	ν(P-O-C)
	205 s[d]	ν(Mo-Br)
η^5-$C_5H_5(OC)_2BrMoPPh_2O(CH_2)_3Cl$	1987 sst[a]	ν(C≡O)
	1910 st	
	1032 m[c]	ν(P-O-C)
	206 s[d]	ν(Mo-Br)
η^5-$C_5H_5(OC)_2\overline{MoPPh_2O(CH_2)}_2$	1955 sst[b]	νC≡O)
	1884 st	
	1022 s[c]	ν(P-O-C)
η^5-$C_5H_5(OC)_2\overline{MoPPh_2O(CH_2)}_3$	1950 sst[b]	ν(C≡O)
	1877 st	
	1018 s[c]	ν(P-O-C)

a) In CCl_4. - b) In n-Hexan. - c) In KBr. - d) In Polyethylen.

Tab. 14. Chemische Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz] in den ^{1}H- (int. Standard TMS), $^{13}C\{^{1}H\}$- (int. Standard TMS) und $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren (ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D_2O) von η^5-$C_5H_5(OC)_2BrMoPPh_2O(CH_2)_nCl$ und η^5-$C_5H_5(OC)_2\overline{MoPPh_2O(CH_2)}_n$ (n = 2, 3)

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ [ppm]			Kopplungskonstanten J [Hz]
η^5-$C_5H_5(OC)_2BrMoPPh_2O(CH_2)_2Cl$				
^{1}H-NMR[a]	3.5 - 4.3	(m)	$POC\underline{H}_2C\underline{H}_2$	
	5.38	(s)	C_5H_5	
	7.3 - 7.9	(m)	$P(C_6H_5)_2$	
$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR[a]	44.1	(d)	$POC\underline{C}$	$^{3}J_{PC}$ = 8.0
	68.4	(d)	POC	$^{2}J_{PC}$ = 7.4
	94.3	(s)	C_5H_5	
$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR[b]	153.2	(s)		

Fortsetzung von Tab. 14.

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ [ppm]			Kopplungskonstanten J [Hz]
η^5-$C_5H_5(OC)_2BrMoPPh_2O(CH_2)_3Cl$				
^{1}H-NMR[a)]	1.8 - 2.2	(m)	$POCH_2C\underline{H}_2CH_2$	
	3.5 - 4.0	(m)	$POC\underline{H}_2CH_2C\underline{H}_2$	
	5.33	(s)	C_5H_5	
	7.3 - 7.9	(m)	$P(C_6H_5)_2$	
$^{31}P\{^1H\}$-NMR[b)]	151.1	(s)		
η^5-$C_5H_5(OC)_2\overline{MoPPh_2O(CH_2)_2}$				
^{1}H-NMR[c)]	2.2 - 2.8	(m)	$POCH_2C\underline{H}_2$	
	3.3 - 3.7	(m)	$POC\underline{H}_2CH_2$	
	4.9	(s)	C_5H_5	
	7.2 - 7.8	(m)	$P(C_6H_5)_2$	

Fortsetzung von Tab. 14.

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ [ppm]			Kopplungskonstanten J [Hz]
η^5-$C_5H_5(OC)_2\overline{MoPPh_2O(CH_2)_2}_2$				
$^{13}C\{^1H\}$-NMR[c]	12.5	(d)	POC$\underline{C}$	$^3J_{PC}$ = 17.1
	69.7	(d)	POC	$^2J_{PC}$ = 11.4
	92.3	(s)	C_5H_5	
$^{31}P\{^1H\}$-NMR[d]	188.3	(s)		
η^5-$C_5H_5(OC)_2\overline{MoPPh_2O(CH_2)_2}_3$				
^1H-NMR[c]	1.3 - 2.1	(m)	Mo$\underline{CH_2}\underline{CH_2}CH_2P$	
	3.2 - 3.6	(m)	PO$\underline{CH_2}CH_2CH_2$	
	4.62	(s)	C_5H_5	
	6.7 - 7.8	(m)	$P(C_6H_5)_2$	
$^{31}P\{^1H\}$-NMR[c]	161.0	(s)		

a) In $CDCl_3$. - b) In $CHCl_3$. - c) In C_6D_6. - d) In Toluol.

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

1. Allgemeine Vorbemerkungen

1.1. Arbeitsmethodik

Zur Reinigung und Trocknung von Schwefeldioxid diente P_4O_{10}, H_2SO_4 und Molekularsieb. Alle anderen Arbeitsschritte erfolgten unter N_2-, die Reduktion von $(OC)_4BrMnPPh_2OH$ und anschließende Umsetzung des Anions unter einer sorgfältig an einer Chrom(II)-Oberflächenverbindung auf Kieselgel[130] gereinigten Argon-Atmosphäre. Sämtliche, auch für die chromatographischen Aufarbeitungen erforderlichen Lösungsmittel wurden getrocknet (Natrium/$LiAlH_4$ oder P_4O_{10}) und schutzgasgesättigt über Molekularsieb aufbewahrt. Ether, THF und DME sind jeweils frisch über $LiAlH_4$ destilliert worden.

1.2. Darstellung der Ausgangsverbindungen

Molybdän-, Mangan- und Rheniumcarbonyl wurden nach bekannten Hochdrucksyntheseverfahren dargestellt und durch Sublimation gereinigt[131,132]. Einwirkung von Br_2 auf die dimeren Komplexe $M_2(CO)_{10}$ (M = Mn, Re) führt zu den Bromocarbonylmetall-Verbindungen $BrM(CO)_5$[133]. Durch Erhitzen von $BrRe(CO)_5$ in hochsiedendem Petrolether erhält man unter CO-Eliminierung zweikerniges $[BrRe(CO)_4]$[134]. $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoBr$ bildet sich bei der Umsetzung von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoH$ mit N-Bromsuccinimid in Aceton[135].

Reduktion von α-Chlorpropionylchlorid mit $LiAlH_4$ ergibt den Chloralkohol $Cl(H_3C)CHCH_2OH$[136]. Durch Umesterung von Essigsäure-5-brom-pentylester mit Methanol unter der katalytischen Wirkung von p-Toluolsulfonsäure gewinnt man 5-Brompentanol[137,138]. $ClCH_2CH(CH_3)OH$ ist käuflich bei EGA-Chemie erhältlich.

1.3. Bemerkungen zu den Analysen

Zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff diente ein vollautomatisches Mikroelementaranalysengerät der Fa. CARLO ERBA, Modell 1104. Die Chlor- und Bromwerte lassen sich durch Titration mit Quecksilberperchlorat gegen Diphenylcarbazon ermitteln[139]. Aufschluß nach SCHÖNIGER[140] und Titration des Sulfats mit Bariumperchlorat gegen Thorin liefert die Schwefelwerte[141]. Die Metallbestimmungen erfolgten nach Aufschluß im SCHÖNIGER-Kolben durch Atomabsorptionsspektroskopie mit einem Spektralphotometer der Fa. PERKIN ELMER, Modell 4000.

1.4. Bemerkungen zu den Messungen

IR-Spektren: Beckman IR 12 und FT-IR-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell IFS 113c. - Raman-Spektren: Coderg-PH 1 (Argon-Laser, Erregerlinie 647.1 nm, Energie 300 mW). - Massenspektren: Varian MAT 711 A. - ^{1}H-NMR-Spektren: Bruker WP 80 und WH 90 (int. Standard TMS). - $^{13}C\{^1H\}$- und $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren: Bruker WP 80 (Meßfrequenz 20.115 bzw. 32.391 MHz; int. Standard TMS bzw. ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D_2O). - GC-Untersuchungen: Carlo

Erba, Modell Fractovap 2400 mit FID; gepackte Säulen: Porapak Q und S. - GC/MS-Untersuchung: Carlo Erba, Modell Fractovap 2900 (gepackte Säule Porapak Q) kombiniert mit Massenspektrometer Varian MAT 112 S. - Mitteldruckchromatographie: Duramat-Dosierpumpe der Fa. CFG, Lobar-Fertigsäule Größe B (310/25) LiChroprep Si 60 (40 - 63 µm) der Fa. Merck, UV-Detektor Typ 6 mit Multiplexer 1133 und Schreiber UA 5 der Fa. Isco.

1.5. Bestimmung der kinetischen Daten

Die Extinktionsänderungen wurden anhand der CO-Absorptionen von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1CHR^2}$ IR-spektroskopisch verfolgt. Hierzu diente ein Gitterspektralphotometer der Fa. BECKMAN, Modell IR 12. Kleine Proben (ca. 0,2 ml) frisch bereiteter CCl_4-Lösungen (-10 °C) von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1CHR^2}$ wurden in thermostatisierte [Lauda-Ultrathermostat NB-D8/17, Genauigkeit ± 0,01 °C] Küvetten (AgCl-Fenster, Schichtdicke 0,1 mm) gebracht, um die Extinktionsabnahme zu vermessen. Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten und deren Fehler wurde nach der Methode der formalen Integration[101] mit einem Programmsystem[142] durchgeführt, wobei jeweils die ersten zwei bzw. drei Meßwerte nicht berücksichtigt wurden[103].

Die Aktivierungsparameter ergeben sich nach

$$R \cdot \ln\frac{k_1 h}{kT} = \Delta S^* - \Delta H^* \cdot \frac{1}{T}$$

durch lineare Regression, die Fehler nach den in Lit.[143] angegebenen Formeln.

Durch Aufnahme von Spektren für fünf unterschiedliche Konzentrationen von $[(OC)_4MnOPPh_2]_2$ wird eine Eichkurve für die Extinktion von reinem $[(OC)_4MnOPPh_2]_2$ bei der beobachteten Wellenlänge in Abhängigkeit der Extinktion von $[(OC)_4MnOPPh_2]_2$ bei 2088 cm^{-1} erstellt. Subtraktion der Extinktion von reinem $[(OC)_4MnOPPh_2]_2$ von der Gesamtextinktion bei 1981 bzw. 1983 cm^{-1} liefert die Extinktion von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1CHR^2}$ an dieser Stelle.

2. Versuch zur Darstellung von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2}$ durch nucleophile Eliminierungs-Cycloaddition

2.1. Ethan-1,2-diyl-bis(nonafluorbutansulfonat): 24.8 g (43.0 mmol $(C_4F_9SO_2)_2O$[74]) suspendiert man in ca. 50 ml CH_2Cl_2. Unter Rühren im Eisbad tropft man innerhalb von 1 - 1.5 h eine Mischung aus 1.3 g (21.0 mmol) Pyridin und 1.33 g (21.5 mmol) Ethylenglykol in ca. 20 ml CH_2Cl_2 zu. Anschließend wird noch 15 min gerührt, filtriert (P3) und der Rückstand mit 100 ml CH_2Cl_2 behandelt. Aus dem Filtrat kristallisiert das Nonaflat innerhalb 24 h bei 0 °C. Abdekantieren des Solvens und Einengen der Mutterlauge i. Vak. liefert weiteres Produkt. Die vereinigten Fraktionen werden auf einer P3-Fritte mit 30 ml kaltem Wasser digeriert und mit 10 ml eiskaltem CH_2Cl_2 gewaschen. Nach Trocknen i. Hochvak. erhält man analysenreines Nonaflat in Form dünner, wachsartiger, farbloser Blättchen. Ausb. 6.46 g (48 %). Chromatographie über eine kurze Kieselgelsäule (Akt. 0, l = 5 cm, Ø 3 cm, Elutionsmittel CH_2Cl_2) bedingt hohe Ausbeuteverluste. Smp. 85 °C. - ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 4.81 (s). - MS (70 eV): m/e =

343 (15 %, M - $C_4F_9SO_2$); 327 (2, M - $C_4F_9SO_3$); 283 (6, $C_4F_9SO_2^+$); 263 (18, $C_4F_7SO_3H_2^+$); 219 (70, $C_4F_9^+$); 197 (6, $C_3F_7C_2H_4^+$); 69 (100, CF_3^+).

$C_{10}H_4F_{18}O_6S_2$ (626.2) Ber. C 19.18 H 0.64 F 54.61 S 10.24
Gef. C 18.79 H 0.63 F 54.19 S 9.87

2.2. Tetracarbonyl(methyl)methoxydiphenylphosphanmangan[71]: Eine durch Reduktion von 298 mg (0.65 mmol) $(OC)_4BrMnPPh_2OH$ mit 230 mg (10.0 mmol) fein verteiltem Natrium erhaltene Lösung von $Na_2[(OC)_4MnPPh_2O]$[71] in ca. 30 ml DME tropft man innerhalb 1 h zu einer solchen aus 375 mg (0.6 mmol) $(C_4F_9SO_2OCH_2-)_2$ in 30 ml siedendem DME. Beim langsamen Abkühlen auf Raumtemp. ausfallende Verunreinigungen werden abfiltriert (P3). Das nach dem Entfernen des Solvens i. Vak. zurückbleibende Öl wird dreimal mit je 10 ml n-Hexan extrahiert und die Lösung filtriert (P3). Nach dem Abziehen des Solvens reinigt man entweder durch Hochvakuumsublimation bei 30 °C oder säulenchromatographisch (Kieselgel, Akt. III, l = 20 cm, Ø 2.5 cm, Elutionsmittel n-Hexan). Farbloses Öl, Ausb. 74 mg (31 %). - IR (n-Hexan): 2062, 1994, 1974, 1944 cm^{-1} (CO) (Lit.[71] 2062, 1994, 1974, 1943). - ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = -0.49 (d, $^3J_{HP}$ = 8.1 Hz; $PMnCH_3$); 3.41 (d, $^3J_{HP}$ = 12.3 Hz; $POCH_3$); 7.4 - 7.7 [m, $P(C_6H_5)_2$] [Lit.[71] -0.49 (7.6 Hz); 3.38 (12.3 Hz)]. - MS (70 eV): m/e = 398 (12 %, M^+); 383 (10, M - CH_3); 370 (2, M - CO).

3. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Liganden $PPh_2OCHR^1CHR^2Cl$ ($R^1 = R^2 = H$; $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$; $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$) und $PPh_2O(CH_2)_nX$ ($n = 3$, $X = Cl$; $n = 5$, $X = Cl$, Br)

Durch langsames Zutropfen einer Lösung des entsprechenden Chlorethanols in Ether zu einer äquimolaren 1:1-Mischung aus $ClPPh_2$ und NEt_3 im gleichen Ethervolumen bei 0 °C entstehen die Liganden unter Abspaltung von $[HNEt_3]Cl$. Nach Beendigung der Alkoholzugabe wird noch 30 min gerührt, anschließend über Seesand/Glaswolle filtriert (P4) und der Rückstand mit reichlich Ether nachgewaschen. Während des Einengens der Lösung i. Vak. wird von Unlöslichem abfiltriert (P4). Nach vollständiger Entfernung des Solvens erhält man die Liganden als analysenreine viskose, fast farblose Flüssigkeiten, die bei -30 °C wachsartige Konsistenz annehmen.

3.1. (2-Chlorethoxy)diphenylphosphan: Einwaage 3.3 g (15.0 mmol) PPh_2Cl und 1.51 g (15.0 mmol) NEt_3 in 60 ml Ether sowie 1.21 g (15.0 mmol) $HOCH_2CH_2Cl$. Ausb. 3.9 g (98 %). - IR (Film): 1035 cm^{-1}, st (PO).

$C_{14}H_{14}ClOP$ (264.7)	Ber.	C 63.53	H 5.33	Cl 13.40
	Gef.	C 63.12	H 6.05	Cl 13.60

3.2. (2-Chlor-2-methylethoxy)diphenylphosphan: Einwaage 2.21 g (10.0 mmol) PPh_2Cl und 1.01 g (10.0 mmol) NEt_3 in 50 ml Ether sowie 0.95 g (10.0 mmol) $HOCH_2CH(CH_3)Cl$. Ausb. 2.67 (96 %). - IR (Film): 1039 cm^{-1}, m (PO).

$C_{15}H_{16}ClOP$ (278.7) Ber. C 64.64 H 5.79 Cl 12.72

Gef. C 63.78 H 5.52 Cl 11.87

3.3. (2-Chlor-1-methylethoxy)diphenylphosphan: Einwaage 5.53 g (25.0 mmol) PPh_2Cl und 2.53 g (25.0 mmol) NEt_3 in 110 ml Ether sowie 2.36 g (25.0 mmol) $HOCH(CH_3)CH_2Cl$. Ausb. 6.81 g (91 %). - IR (Film): 1030 cm^{-1}, s (PO).

$C_{15}H_{16}ClOP$ (278.7) Ber. C 64.64 H 5.79 Cl 12.72

Gef. C 64.43 H 6.33 Cl 13.02

3.4. (3-Chlorpropoxy)diphenylphosphan: Einwaage 3.3 g (15.0 mmol) PPh_2Cl und 1.51 g (15.0 mmol) NEt_3 in 60 ml Ether sowie 1.41 g (15.0 mmol) $HO(CH_2)_3Cl$. Ausb. 4.1 g (95 %). - IR (Film): 1041 cm^{-1}, st (PO).

$C_{15}H_{16}ClOP$ (278.8) Ber. C 64.64 H 5.79 Cl 12.72

Gef. C 64.71 H 6.04 Cl 13.41

3.5. (5-Chlorpentoxy)diphenylphosphan: Einwaage 3.3 g (15.0 mmol) PPh_2Cl und 1.51 g (15.0 mmol) NEt_3 in 60 ml Ether sowie 1.83 g (15.0 mmol) $HO(CH_2)_5Cl$. Ausb. 4.2 g (91 %). - Massenspektrum (70 eV): m/e = 306 (8 %, M^+, bez. auf ^{35}Cl); 271 (78, M - Cl); 203 (100, $H_2PPh_2O^+$).

$C_{17}H_{20}ClOP$ (306.8) Ber. C 66.56 H 6.57 Cl 11.56

Gef. C 67.09 H 7.05 Cl 12.36

3.6. (5-Brompentoxy)diphenylphosphan: Einwaage 4.4 g (20.0 mmol)

PPh_2Cl und 2.02 g (20.0 mmol) NEt_3 in 100 ml Ether sowie 3.33 g (20.0 mmol) $HO(CH_2)_5Br$. Ausb. 2.5 g (36 %). - IR (Film): 1034 cm^{-1}, s (PO). - Massenspektrum (70 eV): m/e = 352 (9 %, M^+, bez. auf ^{81}Br).

3.7. Isomerisierung von $PPh_2OCH_2CH_2Cl$: Beim langsamen Erhitzen von $PPh_2OCH_2CH_2Cl$ ohne Lösungsmittel auf 160 °C innerhalb 4 h i. Vak. entsteht in quantitativer Ausbeute 2-Chlorethoxydiphenylphosphanoxid. Smp. 123 °C [Lit.[79] 125 - 127 °C]. - IR (KBr): 1183 cm^{-1}, sst (P=O) [Lit.[144] 1176]. - ^1H-NMR ($CDCl_3$: δ = 2.6 - 3.0 (m, $P(O)CH_2$); 3.6 - 4.0 (m, CH_2Cl); 7.4 - 8.0 [m, $P(C_6H_5)_2$]. - $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 28.4 (s). - MS (70 eV): m/e = 264 (1 %, M^+, bez. auf ^{35}Cl); 228 (4, M - HCl); 202 (75, $HP(O)Ph_2$); 201 (100, $OPPh_2^+$).

$C_{14}H_{14}ClOP$ (264.7)	Ber.	C 63.53	H 5.29	Cl 13.42
	Gef.	C 64.15	H 6.08	Cl 14.14

4. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Komplexe $(OC)_4BrMnPPh_2OCHR^1CHR^2Cl$ ($R^1 = R^2 = H$; $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$; $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$) und $(OC)_4BrMnPPh_2O(CH_2)_5X$ (X = Cl, Br)

Äquimolare Gemische aus $BrMn(CO)_5$ und dem entsprechenden Liganden werden in 100 ml n-Hexan gelöst bzw. suspendiert. Es erweist sich als zweckmäßig den Liganden zunächst im geringen Unterschuß zuzusetzen und die Reaktion 2 h bei 45 °C zu führen. Unter IR-spektroskopischer Kontrolle beendet man die Umsetzung durch Zugabe des restlichen Liganden und steigert die Tempera-

tur auf 60 °C. Nach 1/2 h wird heiß filtriert (D3) und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die weitere Reinigung der Komplexe erfolgt durch Umkristallisieren aus heißem n-Hexan oder chromatographisch (Kieselgel, Akt. III, l = 25 cm, Ø 3 cm, Elutionsmittel $CHCl_3$/n-Hexan).

4.1. Bromo(tetracarbonyl)[(2-chlorethoxy)diphenylphosphan]-mangan: Einwaage 2.0 g (7.27 mmol) $BrMn(CO)_5$ und 1.92 g (7.27 mmol) $PPh_2OCH_2CH_2Cl$ in 120 ml n-Hexan. Gelbe Kristalle vom Smp. 87 °C (aus n-Hexan). Ausb. 3.12 g (86 %). - Raman (Festkörper): 2093 st, 2034 sst, 1983 cm^{-1}, m (CO). - MS (70 eV): m/e = 514 (2 %, M^+, bez. auf ^{37}Cl, ^{81}Br); 431 (5, M - Br, bez. auf ^{35}Cl); 403 (6, M - Br - CO); 375 (4, M - Br - 2 CO); 347 (4, M - Br - 3 CO); 319 (12, M - Br - 4 CO); 291 (12, M - Br - 4 CO - C_2H_4); 264 (20, $PPh_2OCH_2CH_2Cl^+$, bez. auf ^{35}Cl); 229 (100, $PPh_2OCH_2CH_2^+$); 201 (100, $OPPh_2^+$).

$C_{18}H_{14}BrClMnO_5P$ (511.8) Ber. C 42.26 H 2.76 Mn 10.74
Gef. C 42.01 H 2.81 Mn 10.08

4.2. Bromo(tetracarbonyl)[(2-chlor-2-methylethoxy)diphenylphosphan]mangan: Einwaage 0.91 g (3.3 mmol) $BrMn(CO)_5$ und 0.92 g (3.3 mmol) $PPh_2OCH_2CH(CH_3)Cl$ in 100 ml n-Hexan. Säulenchromatographische Reinigung liefert als 2. Fraktion das Produkt. Ausb. 1.09 g (63 %). - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 526 (M^+, bez. auf ^{35}Cl, ^{81}Br).

$C_{19}H_{16}BrClMnO_5P$ (525.6) Ber. C 43.42 H 3.07 Mn 10.45
Gef. C 44.18 H 3.02 Mn 10.21

4.3. Bromo(tetracarbonyl)[(2-chlor-1-methylethoxy)diphenylphosphan]mangan: Einwaage 0.91 g (3.3 mmol) $BrMn(CO)_5$ und 0.92 g (3.32 mmol) $PPh_2OCH(CH_3)CH_2Cl$ in 100 ml n-Hexan. Säulenchromatographische Reinigung liefert als 2. Fraktion das Produkt. Ausb. 1.20 g (69 %). - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 526 (M^+, bez. auf ^{35}Cl, ^{81}Br).

$C_{19}H_{16}BrClMnO_5P$ (526.6)	Ber.	C 43.42	H 3.07	Mn 10.45
	Gef.	C 43.07	H 2.88	Mn 10.12

4.4. Bromo(tetracarbonyl)[(5-chlorpentoxy)diphenylphosphan]mangan: Einwaage 1.0 g (3.64 mmol) $BrMn(CO)_5$ und 1.12 g (3.64 mmol) $PPh_2O(CH_2)_5Cl$ in 120 ml n-Hexan. Säulenchromatographie ergibt als 2. Fraktion nach Abziehen des Lösungsmittels ein orangefarbenes, zähes Öl, das sich der Kristallisation hartnäckig widersetzt. Ausb. 1.2 g (58 %). - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 554 (M^+, bez. auf ^{35}Cl, ^{81}Br).

$C_{21}H_{20}BrClMnO_5P$ (553.7)	Ber.	C 45.56	H 3.64	Mn 9.92
	Gef.	C 46.44	H 3.75	Mn 9.96

4.5. Bromo(tetracarbonyl)[(5-brompentoxy)diphenylphosphan]mangan: Einwaage 1.0 g (3.64 mmol) $BrMn(CO)_5$ und 1.28 g (3.64 mmol) $PPh_2O(CH_2)_5Br$ in 120 ml n-Hexan. Säulenchromatographie ergibt als 1. Fraktion das Produkt. Ausb. 0.93 g (43 %). - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 598 (M^+, bez. auf ^{79}Br, ^{81}Br).

$C_{21}H_{20}Br_2MnO_5P$ (598.1)	Ber.	C 42.17	H 3.37	Mn 9.19
	Gef.	C 43.30	H 3.54	Mn 9.76

5. Darstellung von $(OC)_4BrRePPh_2OCH_2CH_2Cl$: 1.1 g (1.55 mmol) $[Br(OC)_4Re]_2$ und 0.82 g (3.1 mmol) $PPh_2OCH_2CH_2Cl$ werden in 60 ml THF 4.5 h bei 40 °C (Reaktion in n-Heptan erfordert eine Reaktionstemperatur von 90 °C) gerührt. Anschließend wird von ausgefallenen Feststoffen filtriert (D3) und der Rückstand nach Abziehen des Solvens i. Vak. aus heißem n-Hexan umkristallisiert. Ausb. 1.3 g (65 %), Smp. 128 °C.

$C_{18}H_{14}BrClO_5PRe$ (642.8) Ber. C 33.63 H 2.20
Gef. C 34.37 H 2.46

6. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Heterocyclen $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1CHR^2}$ ($R^1 = R^2 = H$; $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$; $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$)

Zu einem ca. 40fachen Überschuß von 0.9proz. Natriumamalgam, das mit 2/3 der erforderlichen Ethermenge überschichtet ist, tropft man unterhalb 0 °C eine Lösung von 0.5 - 2.5 mmol $(OC)_4BrMnPPh_2OCHR^1CHR^2Cl$ in der restlichen Ethermenge. Nach beendeter Reaktion kühlt man das Reaktionsgemisch auf -15 °C und preßt die überstehende Lösung mit Argon in eine Fritte (P4), deren Boden mit Seesand und Watte bedeckt ist. Nach dem Filtrieren bei 0 °C entfernt man das Lösungsmittel bei -30 °C i. Hochvak. und extrahiert den Rückstand zweimal mit je 60 - 100 ml n-Pentan. Nun wird bei -70 °C filtriert (D3, Frittenboden mit Watte/Seesand belegt) und das Solvens i. Vak. bei -30 °C entfernt. Bei der abschließenden säulenchromatographischen Reinigung von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2}$ und $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH(CH_3)}$

bei -45 °C (Kieselgel, Akt. III, l = 20 - 25 cm, Ø 3 cm, Elutionsmittel n-Pentan) erhält man diese als farblose Verbindungen.

6.1. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacyclopentan: Einwaage 1.12 g (2.2 mmol) $(OC)_4BrMnPPh_2OCH_2CH_2Cl$ und 449 g 0.9proz. Natriumamalgam in 250 ml Ether. Reaktionsdauer 2.5 h; 2. Fraktion bei der Säulenchromatographie. Kristallisation bei -80 °C (aus n-Pentan) liefert farblose, kleine Nadeln. Zers. > 0 °C. Ausb. ca. 350 mg (40 %). - IR (Nujol): 1016 cm^{-1} (PO). - $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$, -25 °C): δ = 13.9 (d, $^2J_{PC}$ = 11.0 Hz; PMnC); 74.6 (d, $^2J_{PC}$ = 12.0 Hz; POC).

$C_{18}H_{14}MnO_5P$ (396.2) Ber. C 54.57 H 3.56 Mn 13.87
Gef. C 53.55 H 4.14 Mn 13.47

6.2. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-4-methyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacyclopentan: Einwaage 0.80 g (1.52 mmol) $(OC)_4BrMnPPh_2OCH_2CH(CH_3)Cl$ und 288 g 0.9proz. Natriumamalgam in 200 ml Ether. Reaktionsdauer 6 h; 2. Fraktion bei der Säulenchromatographie liefert nach Entfernen des Solvens i. Vak. ein farbloses Öl, welches bei -30 °C nach einigen Wochen kristallisiert. Zers. > 10 °C. Ausb. ca. 220 mg (35 %). - ^1H-NMR ($CDCl_3$, -30 °C): δ = 1.45 [d, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz; $CH(C\underline{H}_3)$]; 2.2 - 2.8 [m, $POC\underline{H}(CH_3)$]; 3.3 - 3.9 [m, $POC\underline{H}_2CH(CH_3)$]; 7.2 - 7.9 [m, $P(C_6H_5)_2$].

$C_{19}H_{16}MnO_5P$ (410.2) Ber. C 55.62 H 3.93 Mn 13.39
Gef. C 55.61 H 3.80 Mn 13.07

6.3. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-5-methyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacyclopentan: Einwaage 0.95 g (1.8 mmol) $(OC)_4BrMnPPh_2OCH(CH_3)CH_2Cl$ und 364 g 0.9proz. Natriumamalgam in 200 ml Ether. Reaktionsdauer 2 h; zweimaliges Filtrieren (D3) der n-Pentanlösung bei -70 °C ergibt nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. bei -30 °C ein hellgelbes Pulver. Zersetzung > 0 °C. Ausb. ca. 300 mg (40 %). - ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, -10 °C): δ = 1.6 - 2.1 [m, $C\underline{H}_2CH(C\underline{H}_3)OP$]; 4.20 [d, $^3J_{HH}$ = 5.3 Hz; $POC\underline{H}(CH_3)CH_2$]; 7.3 - 7.8 [m, $P(C_5H_5)_2$]. - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 410 (M^+).

7. Nachweis der Zersetzungsprodukte von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1CHR^2}$

Zum gaschromatographischen Nachweis der Zerfallsprodukte wurden 0.03 - 0.05 mmol $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1CHR^2}$ bei -10 °C in ca. 30 ml n-Hexan gelöst und in Headspace-Gläschen abgefüllt. Die Messung der ^{1}H-NMR-Spektren erfolgte in $CDCl_3$-Lösungen von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2}$ und $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH(CH_3)CH_2}$ in abgeschmolzenen ^{1}H-NMR-Röhrchen. Ethen läßt sich durch Headspace-Gaschromatographie (Vergleich mit authentischer Probe), Propen durch kombinierte GC/MS-Analyse identifizieren. GC-Untersuchungen: Gepackte Säule 1.5 m, Edelstahl (1/8") mit Porapak S (80/100 mesh) für Propen; Trägergas He (25 ml/min).

7.1. Nachweis von $[(OC)_4MnOPPh_2]_2$: 0.05 - 0.1 mmol $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1CHR^2}$ werden bei -10 °C in ca. 30 ml n-Hexan gelöst. Einengen der Lösungen i. Vak. bei Raumtemperatur und Digerieren des jeweiligen Rückstandes auf einer D3-Fritte mit

wenig Methanol ergibt gelbes $[(OC)_4MnOPPh_2]_2$. IR (Cyclohexan): 2088, 2022, 1996, 1945 (CO) [Lit.[92] (Cyclohexan): 2088, 2022, 1996, 1944]. - IR (KBr): 1046 cm^{-1} (PO) [Lit.[92] (KBr): 1046]. - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 736 (M^+).

7.2. Nachweis von Ethen aus $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2}$: GC: Retentionszeit 1,66 min; Temperaturen: Injektor 50 °C; Säule 40 °C. - ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 5.40 (s) [Lit.[145] (CCl_4): 5.28].

7.3. Nachweis von Propen aus $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH(CH_3)}$: GC: Retentionszeit 1,47 min; Temperaturen: Injektor 160 °C; Säule 150 °C.

7.4. Nachweis von Propen aus $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH(CH_3)CH_2}$: GC: Retentionszeit 2,15 min; Temperaturen: Injektor 150 °C; Säule 140 °C. - GC/MS: m/e = 42 (74 %, $C_3H_6^+$); 41 (100, $C_3H_5^+$). - ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.75 (m, CH_3); 4.83 - 5.17 (m, H^a + H^b); 5.80 (m, H^c) [Lit.[146] (CCl_4): 1.72, 4.88, 4.97, 5.73].

8. Umsetzungen von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2}$ mit CO und HBr

8.1. Pentacarbonyl(diphenylphosphinito)mangan: Eine in einem 40 ml-Glaseinsatz befindliche, auf -15 °C gekühlte Lösung von ca. 250 mg (0.6 mmol) $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2}$ in 25 ml n-Heptan, wird in einem 0.5-Liter Rollautoklaven 6 h bei 35 °C einem CO-Druck von 350 bar ausgesetzt. Nach Öffnen des Autoklaven scheidet sich aus der Lösung bei 0 °C innerhalb mehrerer h hellgelbes $(OC)_5MnP(Ph)_2O$ ab. Nach Abdekantieren der überstehenden Lösung behandelt man den Rückstand mit 10 ml kaltem

n-Hexan und dekantiert nochmals. Dabei erhält man elfenbeinfarbenes $(OC)_5MnP(Ph)_2O$ in Form eines feinen Pulvers. Smp. 83.5 °C (Zers.). Ausb. 96 mg (39 %).

$C_{17}H_{10}MnO_6P$ (396.2) Ber. C 51.54 H 2.54 Mn 13.87
Gef. C 51.37 H 2.38 Mn 13.91

8.2. Bromo(tetracarbonyl)[hydroxydiphenylphosphan]mangan: Eine Lösung von ca. 100 mg (0.25 mmol) $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2}$ in 20 ml n-Hexan und 5 ml THF wird mit 10 Tropfen 46proz. wäßriger HBr-Lösung versetzt und bei 15 - 20 °C einige h gerührt. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. nimmt man den Rückstand in 20 ml n-Hexan auf und trocknet die Lösung über Na_2SO_4. Aus der Lösung kristallisiert $(OC)_4BrMnPPh_2OH$ innerhalb einiger Tage bei 0 °C. Ausbeute quantitativ. - IR (n-Hexan): 2097, 2032, 2024, 1963 cm^{-1} (CO) [Lit.[89] (n-Hexan): 2096, 2032, 2023, 1961]. - MS (70 eV): m/e = 448 (3 %, M^+, bez. auf ^{79}Br).

9. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der cyclischen S-Sulfinate $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1CHR^2SO_2}$

Auf $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1CHR^2}$ werden bei -60 °C 25 ml SO_2 kondensiert. Man rührt 3 h und erhält nach Verdampfen von SO_2 die Verbindungen $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1CHR^2SO_2}$ als Rohprodukte.

9.1. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-3,3-diphenyl-1λ^6-thia-2-mangana-3-phospha-4-oxacyclohexan-S,S-dioxid: Einwaage ca. 200 mg (0.5 mmol) $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2}$, Reaktionstemp. -40 °C. Reinigung

erfolgt entweder durch mehrmaliges Umkristallisieren aus CCl_4/n-Hexan oder säulenchromatographisch (Kieselgel, Akt. 0, l = 15 cm, Ø 3 cm, Probe in Ethanol/$CHCl_3$ aufgetragen). Zunächst werden mit $CHCl_3$ die Verunreinigungen als breite, gelbe Fraktion eluiert. Anschließende Elution mit Ethanol führt zu reinem, farblosen $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2SO_2}$. Ausb. 195 mg (83 %). Zers. > 155 °C. - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 460 (M^+).

$C_{18}H_{14}MnO_7PS$ (460.3)	Ber.	C 46.97	H 3.07	Mn 11.94	S 6.97
	Gef.	C 46.61	H 3.15	Mn 11.81	S 6.71

9.2. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-6-methyl-3,3-diphenyl-1λ⁶-thia-2-mangana-3-phospha-4-oxacyclohexan-S,S-dioxid: Einwaage ca. 250 mg (0.6 mmol) $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH(CH_3)}$, Reaktionstemperatur -40 °C. Die Aufarbeitung erfolgt gemäß 9.1 durch Umkristallisieren oder Säulenchromatographie. Zers. > 135 °C. Ausb. 270 mg (93 %). - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 474 (M^+).

$C_{19}H_{16}MnO_7PS$ (474.3)	Ber.	C 48.12	H 3.40	Mn 11.58	S 6.76
	Gef.	C 48.71	H 3.77	Mn 10.82	S 6.28

9.3. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-5-methyl-3,3-diphenyl-1λ⁶-thia-2-mangana-3-phospha-4-oxacyclohexan-S,S-dioxid: Einwaage ca. 250 mg (0.6 mmol) $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH(CH_3)CH_2}$, Reaktionstemperatur -60 °C. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus CCl_4/n-Hexan entsteht ein farbloses Pulver. Zers. > 130 °C. Ausb. 23 mg (8 %). - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 474 (M^+).

$C_{19}H_{16}MnO_7PS$ (474.3)	Ber.	C 48.12	H 3.40	Mn 11.58	S 6.76
	Gef.	C 47.01	H 3.00	Mn 11.91	S 5.98

10. Reduktion von $(OC)_4BrMnPPh_2O(CH_2)_5X$ (X = Cl, Br)

Die Umsetzung wird wie in 6. beschrieben durchgeführt. Verwendung von 0.8proz. Natriumamalgam erlaubt eine Reaktionstemp. von -10 °C. Einwaage 0.8 mmol $(OC)_4BrMnPPh_2O(CH_2)_5X$ (X = Cl: 440 mg; X = Br: 480 mg) und 210 g 0.8proz. Natriumamalgam. Nachweis der hydridischen Spezies für X = Cl: IR (n-Hexan): 2069, 2030, 2000, 1978, 1964 cm^{-1} (CO); nach Versetzen und Rühren mit CCl_4: IR (n-Hexan/CCl_4): 2096, 2033, 2010, 1971, 1962 cm^{-1} (CO).

11. Darstellung der molybdänhaltigen Vorstufen $L_m(Br)MoPPh_2O(CH_2)_nCl$ [$L_mMo = \eta^5$-$C_5H_5(CO)_2Mo$; n = 2, 3]

In einer 10:1-Mischung aus n-Hexan/THF werden äquimolare Mengen $PPh_2O(CH_2)_nCl$ und $L_m(Br)MoCO$ bei 35 °C 4 h gerührt. Nach Einengen der Reaktionslösung auf die Hälfte des Volumens i. Vak. wird abfiltriert (P3) und das Produkt mit n-Hexan gewaschen, bis dieses annähernd farblos abläuft. Nach dem Trocknen i. Hochvak. erhält man die rotbraunen Verbindungen $L_m(Br)MoPPh_2O(CH_2)_nCl$.

11.1. Bromodicarbonyl[(2-chlorethoxy)diphenylphosphan](η⁵-cyclopentadienyl)molybdän: Einwaage 1.50 g (4.6 mmol) $L_m(Br)MoCO$ und 1.23 g (4.6 mmol) $PPh_2OCH_2CH_2Cl$ in 120 ml Lösungsmittel. Zers. > 125 °C. Ausb. 1.7 g (66 %). - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 562 (M^+, bez. auf ^{35}Cl, ^{79}Br, ^{98}Mo).

$C_{21}H_{19}BrClMoO_3P$	(561.7)	Ber.	C 44.91	H 3.41	Mo 17.08
		Gef.	C 44.57	H 3.68	Mo 17.46

11.2. Bromodicarbonyl[(3-chlorpropoxy)diphenylphosphan](η^5-cyclopentadienyl)molybdän: Einwaage 1.0 g (3.1 mmol) $L_m(Br)MoCO$ und 0.86 g (3.1 mmol) $PPh_2O(CH_2)_3Cl$ in 90 ml Lösungsmittel. Smp. 111 °C (Zers.). Ausb. 1.3 g (73 %). - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 576 (M^+, bez. auf ^{35}Cl, ^{79}Br, ^{98}Mo).

$C_{22}H_{21}BrClMoO_3P$ (574,7) Ber. C 45.98 H 3.68 Mo 16.69
Gef. C 46.32 H 3.86 Mo 17.04

12. Darstellung der Heterocyclen $L_m\overline{MoPPh_2O(CH_2)}_n$

Zu einem 35 - 40fachen Natriumamalgam-Überschuß in 100 ml Ether werden langsam unter Rühren 1 - 2 mmol $L_m(Br)MoPPh_2O(CH_2)_nCl$ in 50 ml Ether getropft. Nach 2 h läßt man den gebildeten Niederschlag absitzen, filtriert anschließend über Watte/Seesand (D4-Fritte) und entfernt das Solvens i. Vak. Das Rohprodukt eluiert man zweimal mit je 70 ml n-Hexan. Anschließend vereinigt man die Lösungen, filtriert sie wie oben und zieht das Solvens i. Vak. ab. Die weitere Aufarbeitung erfolgt für n = 2 durch Umkristallisation aus n-Pentan unterhalb 0 °C und für n = 3 durch Mitteldruck-Säulenchromatographie mit n-Hexan/Ether (5:1) als Elutionsmittel.

12.1. 3,3-Dicarbonyl-3-(η^5-cyclopentadienyl)-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-molybdacyclopentan: Einwaage 225 g 0.9proz. Natriumamalgam und 0.7 g (1.25 mmol) $L_m(Br)MoPPh_2O(CH_2)_2Cl$. Hellgelbe, amorphe Kristalle. Zers. 93 - 95 °C. Ausb. 240 mg (43 %). - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 448 (M^+, bez. auf

^{98}Mo); (70 eV, Stabtemp. 120 °C): m/e = 364 (45 %, $C_5H_5MoPPh_2O^+$, bez. auf ^{98}Mo); (Stabtemp. 160 °C): m/e = 708 (100 %, $[(OC)_2MoOPPh_2]_2$ - 2 H; bez. auf ^{98}Mo).

$C_{21}H_{19}MoO_3P$ (446.3)	Ber.	C 56.52	H 4.29	Mo 21.50
	Gef.	C 56.35	H 4.07	Mo 21.83

12.2. 3,3-Dicarbonyl-3-(η^5-cyclopentadienyl)-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-molybacyclohexan: Einwaage 342.0 g 0.9proz. Natriumamalgam und 1.08 g (1.86 mmol) $L_m(Br)MoPPh_2O(CH_2)_3Cl$. Hellgelbes Pulver. Zers. > 85 °C unter Braunfärbung. Ausb. 0.39 g (46 %). - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 462 (M^+, bez. auf ^{98}Mo).

$C_{22}H_{21}MoO_3P$ (460.3)	Ber.	C 57.40	H 4.60	Mo 20.84
	Gef.	C 57.21	H 4.47	Mo 21.17

12.3. Zersetzung von und Ethen-Nachweis aus $L_m\overline{MoPPh_2OCH_2CH_2}$: Headspace-GC-Untersuchung nach der Zersetzung von ca. 0.01 mmol $L_m\overline{MoPPh_2OCH_2CH_2}$ (in 5 ml n-Heptan, 2 h bei 70 °C). Gepackte Säule 1.8 m, Edelstahl (1/8") mit Porapak Q (80/100 mesh). Temperaturen: Säule 50 °C, Injektor 60 °C; Retentionszeit 2,3 min (Vergleich mit authentischer Probe). - ^1H-NMR (C_6D_6, nach der Zersetzung; abgeschmolzenes Probenröhrchen): δ = 5.26 (s) [Lit.[145] (CCl_4): 5.28)].

Das bei der Zersetzung angefallene Festprodukt wird auf einer Fritte (D4) gesammelt und mit Toluol nachgewaschen. Nach Trocknen i. Hochvak. erhält man das erwähnte, völlig unlösliche anorganische Zersetzungsprodukt.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1) G. W. PARSHALL, Homogeneous Catalysis, Wiley Interscience, New York 1980.

2) O. ROELEN, Angew. Chem. 60, 62 (1948).

3) A. J. CHALK und J. F. HARROD, Adv. Organomet. Chem. 6, 119 (1968).

4) D. T. THOMPSON und R. WHYMAN, Transition Metals in Homogeneous Catalysis, S. 147, Marcel Dekker Inc., New York 1971.

5) C. W. BIRD, Chem. Rev. 62, 283 (1962).

6) C. MASTERS, Adv. Organomet. Chem. 17, 61 (1979).

7) W. A. HERRMANN, Angew. Chem. 94, 118 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 21, 117 (1982).

8) K. ZIEGLER, Angew. Chem. 76, 545 (1964).

9) G. NATTA, Angew. Chem. 76, 553 (1964).

10) R. L. PRUETT, Adv. Organomet. Chem. 17, 1 (1979).

11) W. REPPE, O. SCHLICHTING, K. KLAGES und T. TOEPEL, Liebigs Ann. Chem. 560, 1 (1948).

12) W. REPPE und H. VETTER, Liebigs Ann. Chem. 582, 133 (1953).

13) J. P. COLLMAN, J. I. BRAUMAN, G. TUSTIN und G. S. WANN III, J. Am. Chem. Soc. 105, 3913 (1983).

14) K.-H. KEIM, J. KORFF, W. KEIM und M. RÖPER, Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie, 35, 297 (1982).

15) J. HALPERN, Inorg. Chim. Acta 50, 11 (1981).

16) E. L. MUETTERTIES, Inorg. Chim. Acta 50, 1 (1981).

17) J. HALPERN, Acc. Chem. Res. 3, 386 (1970).

18) E. LINDNER, F. BOUACHIR, R. FAWZI und D. HÜBNER, J. Organomet. Chem. 235, 345 (1982).

19) P. W. HALL, R. J. PUDDEPHATT, K. R. SEDDOM und C. F. H. TIPPER, J. Organomet. Chem. 81, 423 (1974).

20) F. CALDERAZZO, Angew. Chem. 89, 305 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16, 299 (1977).

21) H. BRUNNER und H. VOGT, Angew. Chem. 93, 409 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 20, 405 (1981).

22) A. JOHNSON und R. J. PUDDEPHATT, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1978, 980.

23) H. LEHMKUHL, J. GRUNDKE und R. MYNOTT, Chem. Ber. 116, 159 (1983).

24) P. J. DAVIDSON, M. F. LAPPERT und R. PEARCE, Chem. Rev. 76, 219 (1976).

25) J. X. McDERMOTT, J. F. WHITE und G. M. WHITESIDES, J. Am. Chem. Soc. 95, 4451 (1973).

26) R. H. GRUBBS und A. MIYASHITA, J. Am. Chem. Soc. 100, 7416 (1980).

27) R. J. PUDDEPHATT, Comments Inorg. Chem. 2, 69 (1982).

28) R. F. HECK, Acc. Chem. Res. 2, 10 (1969).

29) R. FRAZER, B. M. BIRD, S. A. BEZMAN, I. R. SHAPLEY, R. WHITE und J. A. OSBORNE, J. Am. Chem. Soc. 95, 597 (1973).

30) M. J. DOYLE, J. McMEEKING und P. BINGER, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976, 376.

31) L. CASSAR, P. E. EATON und J. HALPERN, J. Am. Chem. Soc. 92, 3515 (1970).

32) R. H. GRUBBS und A. MIYASHITA, J. Organomet. Chem. 161, 371 (1978).

33) A. E. STEVENS und J. L. BEAUCHAMP, J. Am. Chem. Soc. 101, 6449 (1979).

34) N. CALDERON, J. P. LAWRENCE und E. A. OFSTEAD, Adv. Organomet. Chem. 17, 449 (1979).

35) R. H. GRUBBS und A. MIYASHITA, Tetrahedron Lett. 1981, 1255.

36) S. M. ROCKLAGE, J. D. FELLMANN, G. A. RUPPRECHT, L. W. MESSERLE und R. R. SCHROCK, J. Am. Chem. Soc. 103, 1440 (1981).

37) B. TINLAND, F. QUIGNARD, M. LECONTE und J. M. BASSET, J. Am. Chem. Soc. 105, 2924 (1983).

38) M. GILET, A. MORTREUX, J.-C. FOLEST und F. PETIT, J. Am. Chem. Soc. 105, 3876 (1983).

39) S. J. McLAIN, J. SANCHO und R. R. SCHROCK, J. Am. Chem. Soc. 102, 5610 (1980).

40) J. BOGDANOVIC, Adv. Organomet. Chem. 17, 105 (1979).

41) D. E. WEBSTER, Adv. Organomet. Chem. 15, 147 (1977).

42) R. J. GODDARD, R. HOFFMANN und E. D. JEMMIS, J. Am. Chem. Soc. 102, 7667 (1980).

43) L. R. CHAMBERLAIN und I. P. ROTHWELL, J. Am. Chem. Soc. 105, 1665 (1983).

44) E. J. MOORE, D. A. STRAUS, J. ARMANTROUT, B. D. SANTARSIERO, R. H. GRUBBS und J. E. BERCAW, J. Am. Chem. Soc. 105, 3929 (1983).

45) A. H. JANOWICZ und R. G. BERGMAN, J. Am. Chem. Soc. 105, 3929 (1983).

46) A. STOCKIS und R. HOFFMANN, J. Am. Chem. Soc. 102, 2952 (1980).

47) J. DEHAND und M. PFEFFER, Coord. Chem. Rev. 18, 327 (1976).

48) M. I. BRUCE, Angew. Chem. 89, 75 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16, 73 (1977).

49) E. LINDNER, H.-J. EBERLE und S. HOEHNE, Chem. Ber. 114, 413 (1981).

50) E. LINDNER und G. von AU, J. Organomet. Chem. 202, 163 (1980).

51) E. LINDNER, G. FUNK und S. HOEHNE, Chem. Ber. 114, 2465 (1981)

52) E. LINDNER und H.-J. EBERLE, J. Organomet. Chem. 191, 143 (1980).

53) E. LINDNER und G. von AU, Z. Naturforsch. 35b, 1104 (1980).

54) E. LINDNER, G. FUNK und S. HOEHNE, Chem. Ber. 114, 3855 (1981)

55) E. LINDNER, A. RAU und S. HOEHNE, J. Organomet. Chem. 218, 41 (1981).

56) E. LINDNER, F. BOUACHIR und W. HILLER, Z. Naturforsch. 37b, 1146 (1982).

57) E. LINDNER, K. A. STARZ und S. HOEHNE, Z. Naturforsch. 37b, 1301 (1982).

58) E. LINDNER, E. U. KÜSTER, W. HILLER und R. FAWZI, Chem. Ber., im Erscheinen.

59) J. X. McDERMOTT, J. F. WHITE und G. M. WHITESIDES, J. Am. Chem. Soc. 98, 6521 (1976).

60) J. Y. MERROUR, C. CHARRIER, J. BENAIM, J. L. ROUSTAU und D. COMMEREUC, J. Organomet. Chem. 39, 321 (1972).

61) E. LINDNER und H.-J. EBERLE, Angew. Chem. 92, 70 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 19, 73 (1980).

62) S. ONAKA, Y. KONDO, N. FURNICHI, K. TORIUMI und T. ITO, Bull. Chem. Soc. Jpn. 56, 87 (1983).

63) J. L. DYE, J. Am. Chem. Soc. 96, 7203 (1974).

64) W. CLEGG und S. MORTON, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1978, 1452.

65) E. LINDNER, K. A. STARZ, H.-J. EBERLE und W. HILLER, Chem. Ber. 116, 1209 (1983).

66) E. LINDNER und F. ZINSSER, unveröffentliche Ergebnisse.

67) K. P. WAINWRIGHT und S. B. WILD, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1972, 571.

68) M. MICKIEWICZ, K. P. WAINWRIGHT und S. B. WILD, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1976, 262.

69) E. LINDNER, G. FUNK und S. HOEHNE, Angew. Chem. 91, 569 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 18, 535 (1979).

70) G. FUNK, Dissertat. Univerität Tübingen 1981.

71) E. LINDNER, G. von AU und H.-J. EBERLE, Z. Naturforsch. 33b, 1296 (1978).

72) E. LINDNER, G. von AU und H.-J. EBERLE, Chem. Ber. 114, 810 (1981).

73) E. LINDNER und A. BRÖSAMLE, Chem. Ber., im Erscheinen.

74) L. R. SUBRAMANIAN und M. HANACK, Chem. Ber. 105, 1465 (1972).

75) STAUFFER CHEMICAL CO. (Erf. R. S. COOPER), U. S. P. 3 005 000 (7. Juli 1960) [Chem. Abstr. 56, P 4795f (1962)].

76) M. I. KABACHNIK, T. YA. MEDVED, YU. POLIKARPOV und K. S. YUDINA, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk 1961, 2029 [Chem. Abstr. 56, 11609e (1962)].

77) CHEMISCHE WERKE HÜLS AG (Erf. H. LEITHAEUSER), D. B. P. 1 180 729 (23. März 1964) [Chem. Abstr. 62, P 1572d (1965)].

78) G. M. KOSOLAPOFF und L. MAIER, Organic Phosphorous Compounds, Bd. 4, S. 473, Verlag Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto 1972.

79) H. HELLMANN und J. BADER, Tetrahedron Lett. 1961, 724.

80) STAUFFER CHEMICAL CO. (Erf. R. S. COOPER), U. S. P. 3 035 096 (7. Juli 1960) [Chem. Abstr. 57 P13805h (1962)].

81) J. GLOEDE, J. prakt. Chem. 314, 281 (1972).

82) F. RAMIREZ, O. P. MADAN und C. P. SMITH, Tetrahedron Lett. 22, 567 (1966).

83) R. J. ANGELICI und F. BASOLO, J. Am. Chem. Soc. 84, 2495 (1962).

84) W. HIEBER, W. OPAVSKY und W. ROHM, Chem. Ber. 101, 2244 (1968).

85) P. W. JOLLY und F. G. A. STONE, J. Chem. Soc. 1965, 5259.

86) W. HIEBER, G. FAULHABER und F. THEUBERT, Z. Anorg. Allg. Chem. 314, 125 (1962).

87) M. STEINWAND, Dissertat., Universität Tübingen 1981.

88) E. LINDNER und D. HÜBNER, Chem. Ber. 116, 2574 (1983).

89) B. SCHILLING, Dissertat., Universität Tübingen 1976.

90) S. O. GRIM, D. A. WHEATLAND und W. McFARLANE, J. Am. Chem. Soc. 89, 5573 (1967).

91) G. von AU, Dissertat., Universität Tübingen 1980.

92) E. LINDNER und B. SCHILLING, Chem. Ber. 110, 3889 (1977).

93) S. HOEHNE, E. LINDNER und B. SCHILLING, J. Organomet. Chem. 139, 315 (1977).

94) S. B. BUTTS, E. M. HOLT, S. H. STRAUSS, N. W. ALCOCK, R. E. STIMSON und D. F. SHRIVER, J. Am. Chem. Soc. 101, 5864 (1979).

95) S. B. BUTTS, S. H. STRAUSS, E. M. HOLT, R. E. STIMSON, N. W. ALCOCK und D. F. SHRIVER, J. Am. Chem. Soc. 102, 5093 (1980).

96) G. RICHMAND, F. BASOLO und D. F. SHRIVER, Inorg. Chem. 21, 1272 (1982).

97) M. J. MAYS und R. N. F. SIMPSON, J. Chem. Soc. A 1967, 1936.

98) J. MÜLLER, Angew. Chem. 84, 725 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 653 (1972).

99) P. E. GARROU, Inorg. Chem. 14, 1435 (1975).

100) P. E. GARROU, Chem. Rev. 81, 229 (1981).

101) H. MAUSER, Formale Kinetik, Bertelsmann Universitätsverlag, Düsseldorf 1974.

102) G. GAUGLITZ, GIT Fachz. Lab. 26, 205 (1982).

103) G. GAUGLITZ, GIT Fachz. Lab. 26, 597 (1982).

104) F. J. KEZDY, J. JAZ und A. BRUYLANTS, Bull. Soc. Chim. Belg. 67, 687 (1958).

105) E. S. SWINBOURNE, J. Chem. Soc. 1960, 2371.

106) Loc. cit. 103), S. 609.

107) H. MAUSER, Z. Naturforsch. 19a, 767 (1964).

108) H. MAUSER, Z. Naturforsch. 23b, 1021 (1968).

109) H. MAUSER und J. POLSTER, Z. Phys. Chem., Neue Folge 91, 108 (1974).

110) H. HÖVER, Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie, S. 271, Verlag Chemie, Weinheim 1973.

111) H. BERKE und R. HOFFMANN, J. Am. Chem. Soc. 100, 7224 (1978).

112) K. A. STARZ, Dissertat., Universität Tübingen 1982.

113) E. LINDNER, G. von AU, H.-J. EBERLE und S. HOEHNE, Chem. Ber. 115, 513 (1982).

114) H.-J. EBERLE, Dissertat., Universität Tübingen 1980.

115) E. LINDNER und G. FUNK, J. Organomet. Chem. 216, 393 (1981).

116) R. J. HAINES, A.-L. DU PREEZ und I. L. MARAIS, J. Organomet. Chem. 28, 405 (1971).

117) E. LINDNER und H. WEBER, Z. Naturforsch. 22b, 1243 (1967).

118) G. VITZTHUM und E. LINDNER, Angew. Chem. 83, 315 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 315 (1971).

119) A. WOJCICKI, Adv. Organomet. Chem. 12, 31 (1974).

120) W. KITCHING und C. W. FONG, Organomet. Chem. Rev. A 5, 281 (1970).

121) R. R. RYAN, G. J. KUBAS, D. C. MOODY und P. G. ELLER, Structure and Bonding 46, 47 (1981).

122) E. LINDNER, G. FUNK und F. BOUACHIR, Chem. Ber. 114, 2653 (1981).

123) P. DIVERSI, G. INGROSSO, A. LUCHERINI und S. MURTAS, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1980, 1633.

124) F. A. HARTMAN und A. WOJCICKI, Inorg. Chem. 7, 1504 (1968).

125) E. LINDNER und B. SCHILLING, Chem. Ber. 110, 3266 (1977).

126) G. KELLNER, Dissertat., Universität Tübingen 1980.

127) E. LINDNER und A. BRÖSAMLE, Z. Naturforsch. Teil B, im Erscheinen.

128) W. BECK, G. MELNIKOFF und R. STAHL, Chem. Ber. 99, 3721 (1966).

129) H. BRUNNER, Adv. Organomet. Chem. 18, 151 (1980).

130) H. L. KRAUSS, Nachr. Chem. Techn. 16, 260 (1968).

131) H. E. PODALL, J. H. DUMM und H. SHAPIRO, J. Am. Chem. Soc. 82, 1325 (1960).

132) W. HIEBER und H. FUCHS, Z. Anorg. Allg. Chem. 248, 256 (1941).

133) E. W. ABEL und G. WILKINSON, J. Chem. Soc. 1959, 1501.

134) E. W. ABEL, G. B. HARGREAVES und G. WILKINSON, J. Chem. Soc. 1958, 3149.

135) C. E. COFFEY, J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 179 (1963).

136) W. FICKETT, H. K. GARNER und H. J. LUCAS, J. Am. Chem. Soc. 73, 5063 (1951).

137) S. A. FUSARI, K. W. GREENLEE und J. B. BROWN, J. Am. Oil Chem. Soc. 28, 416 (1951).

138) F. L. M. PATTISON, W. C. HOWELL, A. J. McNAMARA, J. C. SCHNEIDER und F. J. WALDER, J. Org. Chem. 21, 739 (1956).

139) A. DIRSCHEL und F. ERNE, Mikrochim. Acta 1961, 866.

140) W. SCHÖNIGER, Mikrochim. Acta 1955, 123; 1956, 869.

141) E. WAGNER, Mikrochim. Acta 1957, 19.

142) Tischrechner Apple II, Programm Kinalyse, Universität Tübingen.

143) F. BANDERMANN in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 5, S. 41, Verlag Chemie, Weinheim 1980.

144) J. BADER, Dissertat., Universität Tübingen 1962.

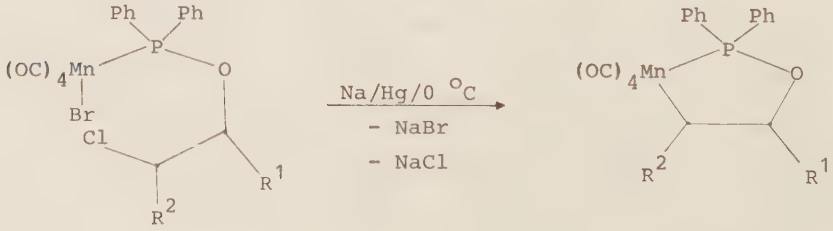
145) C. P. J. MEIER und W. SIMON, Helv. Chim. Acta 49, 164 (1966).

146) W. BRÜGEL, Handbook of NMR Spectral Parameters, Bd. 2, S. 342, Verlag Hayden, London, Philadelphia, Rheine 1979.

Z U S A M M E N F A S S U N G

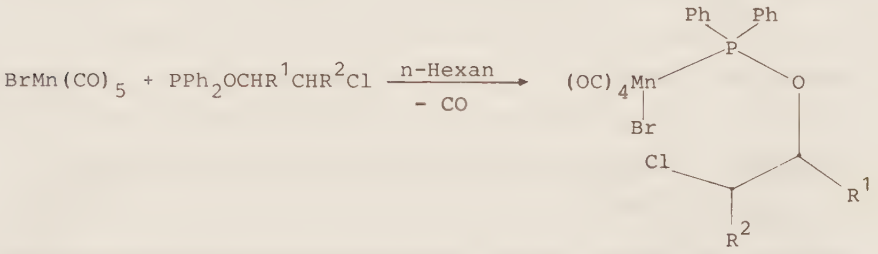
In den vergangenen Jahren wurde die große Bedeutung von Metallacycloalkanen als reaktive Zwischenstufen bei zahlreichen übergangsmetallkatalysierten organischen Synthesen bewiesen. Infolge ihrer naturgemäß gegebenen Labilität sind sie chemischen und spektroskopischen Untersuchungen nur bedingt zugänglich. Zum Studium ihrer Reaktivität, der Bindungs- und Strukturverhältnisse sowie der Überprüfung meist nur postulierter katalytischer Teilschritte eignen sich Modellsubstanzen mit einem metallbenachbarten Donoratom. Dabei ist aufgefallen, daß sich speziell Systeme mit nur zwei Kohlenstoffatomen im Ringgerüst thermisch als besonders instabil erwiesen. Dies gilt für $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2}$ ebenso wie für $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2}$. Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Reaktivität sowie der Kinetik des Zerfalls der zuletzt genannten Spezies und untersucht die Gründe für die genannte Instabilität.

Im ersten Abschnitt wird die Synthese P-O-haltiger Manganacyclopentane beschrieben, die sich durch reduktive Cycloeliminierung der Komplexe $(OC)_4BrMnPPh_2OCHR^1CHR^2Cl$ mit Natriumamalgam bei 0 °C in Ether gewinnen lassen.



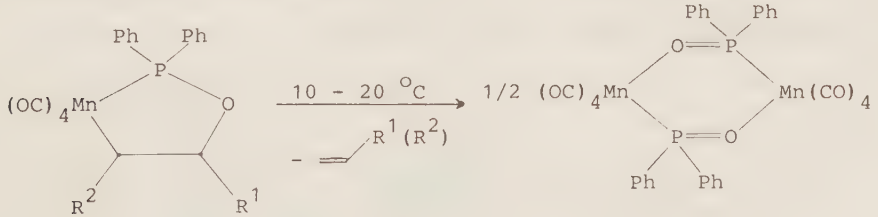
$R^1 = R^2 = H$; $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$; $R^1 = CH_3$, $R^2 =$

Die als Edukte benötigten Vorstufen mit zwei reaktiven Halogenfunktionen sind durch Substitution von Kohlenoxid in $BrMn(CO)_5$ durch die zum Teil neuartigen, aus PPh_2Cl und β-Chlroethanolen erhältlichen Liganden $PPh_2OCHR^1CHR^2Cl$ zugänglich.



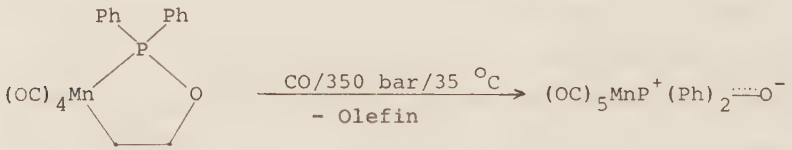
Überraschenderweise scheitert die Übertragung der Cyclisierung auf rheniumhaltige Spezies.

Die Zerfallsgeschwindigkeit der Oxaphosphamanganacyclopentane hängt maßgeblich von der Art der Substituenten R^1, R^2 ab und nimmt in der Reihe $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH(CH_3)}$ < $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2}$ < $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH(CH_3)CH_2}$ zu, wofür insbesondere die abgeschätzten Aktivierungsparameter ΔH^*, ΔS^* und ΔG^* sprechen. In einer wahrscheinlich pseudosynchronen Reaktion entsteht unter Olefin-Eliminierung aus dem anorganischen Komplexrumpf $[(OC)_4MnPPh_2O]$ der Sechsring $[(OC)_4MnOPPh_2]_2$.



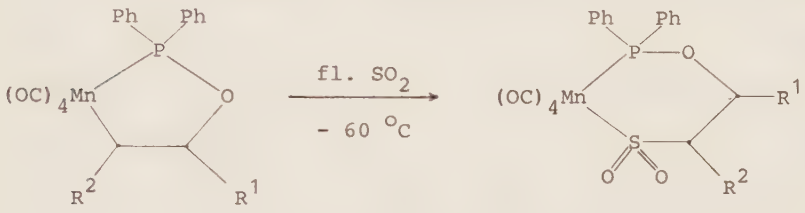
Nach kinetischen Untersuchungen folgt der Abbau der Metallacyclopentane im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt einer Reaktion 1. Ordnung. Der leichte Zerfall der Oxaphosphamanganacyclopentane läßt sich auf den geringen Energieinhalt der Zersetzungsprodukte und die Tatsache zurückführen, daß das Olefin ohne C-C-Bindungsbruch und Wasserstoffverschiebung aus dem Ringgerüst tritt. Hinzu kommt eine relativ labile Mangan-Kohlenstoff-σ-Bindung.

In Gegenwart von Lewis-Basen (CO, PPh_3) tritt eine merkliche Stabilisierung der Heterocyclen ein. Die Carbonylierung von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2}$ im Autoklaven liefert nicht die cyclische Acylverbindung, sondern Pentacarbonyl(diphenylphosphinito)-mangan gemäß



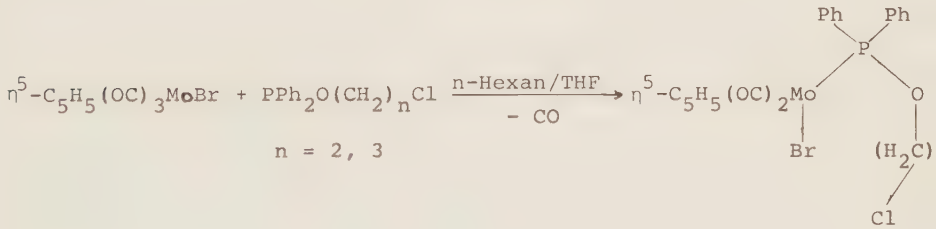
Im Gegensatz hierzu erhöht die Anwesenheit von Lewis-Säuren die Reaktivität. So induziert z. B. Aluminiumbromid schon bei 0 °C die Olefinabspaltung unter Bildung von $[(OC)_4MnOPPh_2]_2$. Auch die Einwirkung von Bromwasserstoff führt zu einer Abspaltung des Olefins, als anorganisches Produkt erhält man den Phosphinigsäure-Komplex $(OC)_4BrMnPPh_2OH$.

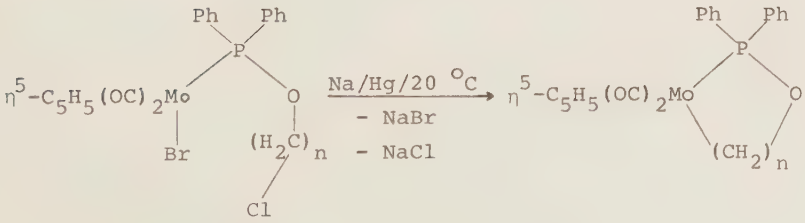
Die möglichen besonders milden Reaktionsbedingungen begünstigen indessen eine Einschiebung von Schwefeldioxid in die Mn-C-σ-Bindung von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCHR^1}CHR^2$.



Eingehende Untersuchungen haben gezeigt, daß sich auch die reduktive Cycloeliminierung nicht für den Zugang zu Oxaphosphamanganacyclooktanen eignet. Die Grenze der Stabilität befindet sich bei siebengliedrigen Systemen.

Zur Prüfung des Einflusses der M-C-σ-Bindung auf die Zerfallsgeschwindigkeit von Oxaphosphametallacyclopentanen wurden entsprechende molybdänhaltige Vorstufen synthetisiert, die sich bei Raumtemperatur in bekannter Weise cyclisieren lassen:





Infolge der festeren Mo-C-σ-Bindung weist das Molybdacyclopentan im Vergleich zu den fünfgliedrigen Manganverbindungen eine beträchtlich höhere thermische Stabilität auf. Allerdings läßt sich auch hier unter verschärften Bedingungen Ethen abspalten.

LEBENSLAUF

Andreas Konrad Brösamle

geboren am 23. März 1953
in Stuttgart als Sohn des Kurt Brösamle, Schneidermeister,
und der Anna Brösamle, geb. Widmayer.
Seit 27. Juni 1980 verheiratet mit Monika geb. Reinhardt.
Geburt der Tochter Andrea Monika am 4. März 1983.

Schulbesuch

1960 - 1964	Volksschule in Ostfildern-Kemnat
1964 - 1972	Wagenburg-Gymnasium in Stuttgart
	Reifezeugnis vom 24. Juni 1972

Studium

1972 - 1980	Chemie-Studium an der Universität Tübingen
April 1976	Diplom-Vorexamen
Jan. 1980	Diplom-Hauptexamen
März 1980 -	Diplomarbeit: "Darstellung und Eigenschaften
Nov. 1980	des zweikernigen Anions Dinatrium-bis[tetra-
	carbonyl(dimethylarsinito)mangan(O)(Mn-Mn)]"
Jan. 1981 -	Doktorarbeit unter der Leitung von
Okt. 1983	Herrn Prof. Dr. E. Lindner am Institut für
	Anorganische Chemie der Universität Tübingen

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

E. Bayer - W. Braun - M. Brendle - E. Breitmaier -
G. Gauglitz - F. Gönnenwein - G. Häfelinger - H. Hagenmaier -
M. Hanack - V. Hoffmann - S. Kemmler-Sack - H. Krüger - D. Krug -
U. Kunze - E. Lindner - I.P. Lorenz - H. Mauser - E. Müller -
H. Oberhammer - D. Oelkrug - H. Pauschmann - G. Pausewang -
W. Pracht - A. Rieker - W. Rüdorff - W. Rundel - F. F. Seelig -
J. Strähle - H. Suhr - W. Voelter - W. Zeil.